

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 37 · HEFT 7 · 1940

Absorptionsmessungen an kolloidalen Lösungen und Elektrolyten im Wellenbereich von 10,5–20 m

Von J. Heffels

(Mit 8 Abbildungen)

Einleitung und Problemstellung

In letzter Zeit sind Absorptionsmessungen an Lösungen mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Nach diesen Untersuchungen ist die Ursache der Zunahme der Leitfähigkeit bei Hochfrequenz von Lösungen noch keineswegs eindeutig geklärt. Man darf aber annehmen, daß die Erhöhung der Hochfrequenzleitfähigkeit mehrere Ursachen hat. Neben dem aus der Debye-Falkenhagenschen Theorie sich ergebenden Zeiteffekt der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen sind die durch Zusammenlagerung von Ionen zu Ionenpaaren oder größeren Ionenkomplexen sowie die durch etwaige nichtdissozierte Teile der gelösten Substanzen möglicherweise bewirkten Dipolverluste als Gründe für die Hochfrequenzleitfähigkeitserhöhungen in Betracht zu ziehen.

Hiegemann¹⁾ konnte zeigen, daß der Debye-Falkenhagen-Effekt bei Lösungen von KCl und MgSO₄ in Glycerin nur zu einem ganz geringen Teil die beobachteten außerordentlich hohen Leitfähigkeitszunahmen zu erklären vermochte. In der gleichen Richtung liegen Beobachtungsergebnisse von O. Dobenecker²⁾, der Elektrolyte in Zuckerlösung untersuchte.

Die hier gefundenen Abweichungen könnten ihre Ursache zwar darin haben, daß die Voraussetzungen der Theorie nicht mehr erfüllt sind, da immerhin eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden ist. Andererseits weisen aber neuere Messungen Erscheinungen auf, die auch qualitativ von der Theorie nicht mehr wiedergegeben werden. So fand Schmacks³⁾ bei Glycerin-MgSO₄-Lösungen ein Leitfähigkeitsmaximum bei einer Wellenlänge von 15 m. Über eine ähnliche Erscheinung berichtet

1) J. Hiegemann, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 337. 1936.

2) O. Dobenecker, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 699. 1933.

3) W. Schmacks, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 285. 1936.

I. Haussner¹⁾ bei Dispersionsmessungen an Lösungen von Sphingomyelin, einem biologischen Stoff. Sie findet ein Maximum der Dispersion bei 5 m. Die Ähnlichkeit der aufgenommenen Kurven mit Resonanzkurven führen beide zu der Vermutung, daß die erhöhten Verluste durch Eigenschwingungen von Molekülen bzw. von Ionen oder Ionenkomplexen im Resonanzfall verursacht werden könnten²⁾.

Diese Beobachtungsergebnisse legen nahe anzunehmen, daß Elektrolytlösungen nicht dissozierte Moleküle enthalten können, deren Dipolverluste möglicherweise den Debye-Falkenhagen-Effekt vollkommen überdecken bzw. daß sich Ionen zu Gruppen zusammenlagern derart, daß für jede Gruppe ein Dipolmoment resultiert. Linhart³⁾ fand bei Dispersionsmessungen an Lösungen organischer Substanzen in Wasser einen mehrfachen Abfall der DK. und schloß daraus auf die Anwesenheit größerer Molekülkomplexe bzw. einer Struktur der Lösungen. Schmelzer⁴⁾ nahm zur Deutung seiner Messungen die Existenz von Ionenpaaren mit großem Dipolmoment und großer Relaxationszeit an. Zu bemerken ist weiterhin, daß Drude durch Annahme von Resonatoren in Flüssigkeiten zu den gleichen phänomenologischen Formeln kommt wie die Dipoltheorie. Bei der Diskussion von Meßergebnissen ist das gegebenenfalls zu berücksichtigen.

Diese Vielfältigkeit der Erscheinungen ließ die Notwendigkeit weiterer Messungen berechtigt erscheinen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit Absorptionsmessungen an kolloidalen Lösungen. Homogene Dipolfüssigkeiten wurden nur insoweit gemessen, als die genaue Kenntnis ihrer Hochfrequenzverluste zur Feststellung der Lösungseffekte nötig war. Gemessen wurden Lösungen von Lezithin in Benzol, Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin, Glyzerinwassergemischen und Glykol. Diese an sich verwickelten Lösungen wurden gewählt, weil sie einmal mannigfaltige Ergebnisse erwarten ließen und zum anderen, weil das Verhalten analoger Gebilde für die Kurzellentherapie von praktischer Bedeutung werden könnte. Von Interesse schien es ferner, das Verhalten von $MgSO_4$ in Glykol, einem zweiwertigen Alkohol, nach den Resultaten, die Schmacks mit $MgSO_4$ in Glyzerin, einem dreiwertigen Alkohol, gefunden hatte, zu untersuchen. Im Anschluß an eine Arbeit von Linhart³⁾ wurden überdies noch Absorptionsmessungen an Harnstofflösungen in Wasser und Glyzerin vorgenommen.

1) I. Haussner, *Naturw.* **23**, S. 639. 1935.

2) J. Malsch, *Phys. Ztschr.* **37**, S. 849. 1936.

3) H. Linhart, *Ztschr. f. phys. Chem. (B)* **38**, S. 23. 1937.

4) Ch. Schmelzer, *Ann. d. Phys.* [5] **28**, S. 35. 1937.

Die Messungen erstrecken sich grundsätzlich über einen Wellenbereich von 10,5—20 m, auf den die Apparatur eingerichtet war. Nur in einem Fall wurden die Messungen nach langen Wellen bis auf 65 m ausgedehnt.

Die Apparatur

Die Absorptionsmessungen wurden nach der von J. Malsch¹⁾ entwickelten Methode, die auch Hiegemann²⁾, Schmacks³⁾ und Schmale⁴⁾ zu ihren Messungen verwandten, ausgeführt. In bezug auf Einzelheiten betreffend Meßanordnung, Meßverfahren und Meßgenauigkeit kann auf diese früheren Arbeiten verwiesen werden.

Zu bemerken ist noch, daß die Fehler durch Glasverluste des benutzten Meßgefäßes nach dem von Malsch angegebenen Verfahren $< 3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gefunden wurden. Sie konnten praktisch gegenüber den in dieser Arbeit gemessenen Effekten vernachlässigt werden. Die Meßtemperatur betrug bei allen Messungen 25° C.

Die Meßergebnisse

Lezithin in Benzol

Das zu den Lösungen verwandte Benzol und Lezithin wurden von Kahlbaum bezogen (Benzolum pur. pro analysi; Lezithin ex ovo puriss). Die Lösungen wurden nach Gewichtsprozent auf der Waage hergestellt.

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der Absorptionsmessungen. In Abb. 1a sind die Differenzen der gemessenen Hoch- und Nieder-

Tabelle 1
Lezithin in Benzol (Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_m	20 %	30 %	40 %	50 %
σ_N	∞	$3,89 \cdot 10^{-8}$	$4,67 \cdot 10^{-8}$	$3,72 \cdot 10^{-8}$	$2,07 \cdot 10^{-8}$
σ_H	20	$4,29 \cdot 10^{-7}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$	$10,55 \cdot 10^{-7}$	$12,80 \cdot 10^{-7}$
σ_H	16	$5,69 \cdot 10^{-7}$	$9,48 \cdot 10^{-7}$	$14,77 \cdot 10^{-7}$	$16,60 \cdot 10^{-7}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	14	$6,84 \cdot 10^{-7}$	$11,50 \cdot 10^{-7}$	$18,07 \cdot 10^{-7}$	$19,81 \cdot 10^{-7}$
σ_H	12	$8,51 \cdot 10^{-7}$	$14,52 \cdot 10^{-7}$	$21,92 \cdot 10^{-7}$	$23,45 \cdot 10^{-7}$
σ_H	10,5	$10,11 \cdot 10^{-7}$	$17,39 \cdot 10^{-7}$	$25,03 \cdot 10^{-7}$	$26,42 \cdot 10^{-7}$

frequenzleitfähigkeit über dem Quadrat der Frequenz aufgetragen. Die Lösungen von 20 und 30 % zeigen in dem gewählten Meßbereich

1) J. Malsch, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 865. 1932.

2) J. Hiegemann, a. a. O.

3) W. Schmacks, a. a. O.

4) K. Schmale, Ann. d. Phys. [5] 35. S. 671. 1939.

nahezu linearen Anstieg mit $1/\lambda^2$. Bei Konzentrationen von 40 und 50% steigen die Verluste langsamer als mit $1/\lambda^2$. Nach den hohen Konzentrationen wird die relative Leitfähigkeitszunahme kleiner als bei den niedrigen Konzentrationen. In Abb. 1b sind die gemessenen Verluste über $1/\lambda$ aufgetragen. Es ergibt sich hier ein lineares Ansteigen der Verluste mit $1/\lambda$ für die starken Konzentrationen, die nur nach dem Kurzwelengebiet zu einer leichten Biegung nach unten zeigen, während die Verluste der geringen Konzentrationen stärker als mit $1/\lambda$ ansteigen.

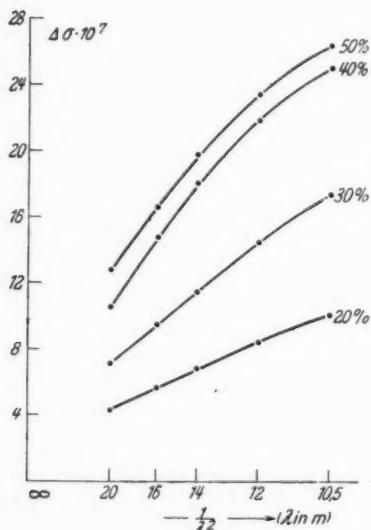


Abb. 1a.
Hochfrequenzleitfähigkeit von Lezithin in Benzol

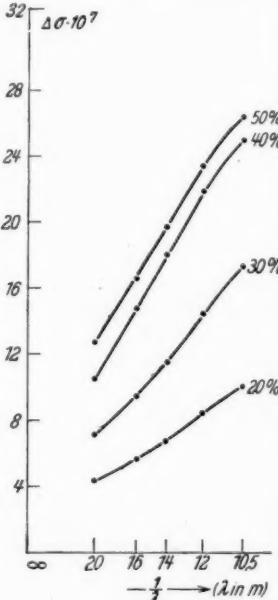


Abb. 1b.

Diese Verhältnisse sind schon mehrfach gefunden worden. Fast die gleichen Effekte, abgesehen von einigen individuellen Verschiedenheiten fand C. Schreck¹⁾ bei Lävuloselösungen in Wasser. Zur Klärung der Frage, ob die Zähigkeit die Abweichung von der Theorie bedingt oder ob Inhomogenitäten der Lösungen oder chemische Vorgänge die Ursache sind, wurden von Schreck noch Absorptionsmessungen an Glyzerin bis zu tiefen Temperaturen (-75° C) vorgenommen. Die hier gefundenen Erscheinungen waren

1) C. Schreck, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 261. 1936.

ähnlich wie bei Lävulosewasserlösungen. Bei Temperaturen bis kurz vor dem Erstarrungspunkt (-21°C) ergab sich Proportionalität der Hochfrequenzleitfähigkeit mit $1/\lambda^2$. Bei -75°C bestand Linearität mit $1/\lambda$ bis etwa 300 m Wellenlänge; von da ab nach den kurzen Wellen erfolgte das Anwachsen der Hochfrequenzverluste langsamer als mit $1/\lambda$. Dahms¹⁾ konnte an Lävulose- und Rohrzuckerlösungen zeigen, daß diese Verhältnisse auch im ultrakurzen Wellengebiet (2—8 m) vorliegen. Neuere Messungen von Schreck und Jackson²⁾ an Clophen 60 A und Permitol, zwei zähen Substanzen, bei Temperaturen, die um den Erstarrungspunkt liegen, zeigen dieselben Resultate. Nach diesen Beobachtungen scheint man annehmen zu können, daß an dem obenbeschriebenen Verhalten verlustbehafteter Substanzen wesentlich die Zähigkeit beteiligt ist. Es ist nun bemerkenswert, daß sich eine kolloidale Lösung, die im chemischen Aufbau sehr verschieden von den oben angegebenen Substanzen ist, nach den vorliegenden Meßergebnissen ganz ähnlich verhält. Auch hier kann der Zähigkeit eine wesentliche Rolle zugeschrieben werden, da die 40- und 50%igen Lösungen im Gegensatz zu den 20- und 30%igen Lösungen zähflüssig, fast gallertartig sind.

Ein weiteres Interesse gewinnen diese Erscheinungen dadurch, daß, wie W. Hackel³⁾ zeigt, die Hochfrequenzverluste von Gläsern bei langen Wellen ebenfalls linear mit $1/\lambda$ verlaufen und im Kurzwellengebiet nach unten umbiegen. Man könnte demnach annehmen, daß dieses Verhalten für den Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand charakteristisch ist.

Von den vorliegenden Theorien ist keine imstande, diese Meßergebnisse zu deuten. Eine lineare Abhängigkeit der Hochfrequenzleitfähigkeit von $1/\lambda^2$ wird zwar von allen Theorien verlangt, sofern λ viel kleiner als die sogenannte Sprungwellenlänge⁴⁾ ist. Nicht erklärt wird aber, daß die lineare Extrapolation der gemessenen Hochfrequenzleitfähigkeiten der 20- und 30%igen Lezithin-Benzol-Lösungen auf $\lambda = \infty$ nicht auf die Niederfrequenzleitfähigkeit führt. C. Schreck⁵⁾ versuchte diese Diskrepanz mit der Theorie durch die Annahme mehrerer Sprungstellen zu beseitigen. Es sei jedoch bemerkt, daß in seinen Annahmen über die Lage dieser

1) W. Dahms, Ann. d. Phys. [5] **26**, S. 177. 1936.

2) C. Schreck, Phys. Ztschr. **37**, S. 160. 1936.

3) W. Hackel, Phys. Ztschr. **37**, S. 160. 1936.

4) M. Wien, Phys. Ztschr. **37**, S. 155. 1936; J. Malsch, Ann. d. Phys. **12**, S. 881. 1932.

5) C. Schreck, Phys. Ztschr. **37**, S. 549. 1936.

Sprunggebiete eine große Willkür steckt, so daß ihnen eine gesicherte physikalische Realität nicht zugesprochen werden kann. Immerhin ist denkbar, daß durch Zusammenlagerung von Ionen zu Zwitterionen und größeren Ionenkomplexen in den Lezithin-Benzol-Lösungen Dipole verschiedener Relaxationszeiten entstehen, denen je eine Sprungwellenlänge zuzuordnen wäre. Wie noch gezeigt wird, wird diese Annahme auch durch spätere Messungen nahegelegt. Auch der bei den starken Konzentrationen von 40 und 50% gemessene Absorptionsverlauf ist von der Theorie her nicht verständlich. Es muß damit gerechnet werden, daß bei diesen heterogenen Mischungen Wechselwirkungskräfte im Sinne der Strukturtheorie von J. Malsch¹⁾ eine Rolle spielen. Hierauf wird nach der Diskussion der folgenden Messungen nochmals kurz eingegangen (S. 487).

Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin + 10% Wasser

Das von Kahlbaum bezogene Glyzerin (Glyzerinum bidest., spezifisches Gewicht 1,23) wurde im Vakuum nochmals destilliert. Die 10%igen Glyzerinwassermischungen sind auf 0,1% genau auf der Waage hergestellt worden. Zum Zweck der Reproduzierbarkeit wurde immer eine abgewogene Menge Cetylpyridiniumchlorid in 25 cm³ Lösungsmittel gelöst.

Abb. 2 und Tab. 2 enthalten die Meßergebnisse. Zur Charakterisierung der Konzentrationen sind an den Absorptionskurven die

Tabelle 2

Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin + 10% Wasser (Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_m	Glyzerin + 10% H ₂ O	Lösung I	Lösung II	Lösung III
σ_N	∞	$7,12 \cdot 10^{-8}$	$0,54 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	20	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$
	16	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$
	14	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$3,39 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-5}$
	12	$3,73 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$4,91 \cdot 10^{-5}$
	10,5	$4,92 \cdot 10^{-5}$	$5,55 \cdot 10^{-5}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma_E =$	20	—	$0,17 \cdot 10^{-5}$	$0,40 \cdot 10^{-5}$	$0,82 \cdot 10^{-5}$
	16	—	$0,24 \cdot 10^{-5}$	$0,60 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$
	14	—	$0,35 \cdot 10^{-5}$	$0,68 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$
	12	—	$0,46 \cdot 10^{-5}$	$0,89 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma_{\text{Lös.}} - \Delta\sigma_{\text{Lös.m.}}$	10,5	—	$0,63 \cdot 10^{-5}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$

1) J. Malsch, Phys. Ztschr. 33. S. 383. 1932; vgl. auch Ztschr. f. techn. Phys. 17. S. 423. 1936; Ann. d. Phys. [5] 29. S. 48. 1937; Ztschr. f. techn. Phys. 19. S. 526. 1938; Ztschr. f. Elektrochem. 45. S. 813. 1939.

Niederfrequenzleitfähigkeiten der zugehörigen Lösungen in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ verzeichnet.

Die Ordinate rechts in Abb. 2 gibt die reinen Lösungseffekte, d. h. hier ist als Ordinate die Differenz der Hochfrequenzleitfähigkeiten von Lösung und Lösungsmittel aufgetragen.

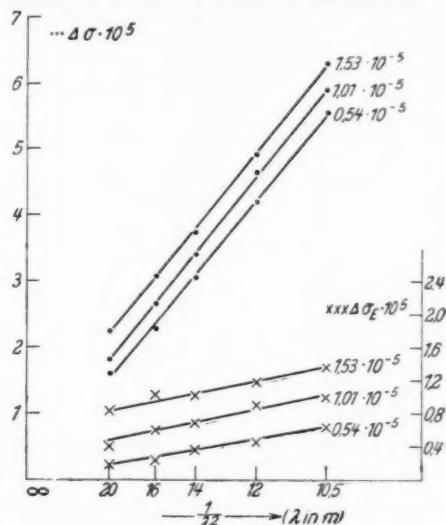


Abb. 2. Hochfrequenzleitfähigkeit von Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin + 10% Wasser

Wie ersichtlich, ist in dem Wellenbereich von 10,5—20 m geradlinige Abhängigkeit von $1/\lambda^2$ vorhanden. Die Meßgeraden laufen annähernd parallel. Ab einer bestimmten Konzentration führt die lineare Extrapolation auf die Frequenz 0 nicht auf die Niederfrequenzleitfähigkeit. Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurden die Messungen bis auf $\lambda = 65$ m ausgedehnt. Da die Messungen im Wellenbereich von 20—65 m einen Umbau der Apparatur erforderten und zeitlich weit auseinanderlagen, mußte eine neue Lösung angesetzt werden. Das hierzu verwandte Glyzerin (ebenfalls Kahlbaumglyzerin bidest., spezifisches Gewicht 1,23) stammt aus einer anderen Sendung als das bei den obigen Lösungen verwandte. Es wurde ebenfalls nochmals destilliert.

Das Ergebnis der Messungen bei den langen Wellen zeigen Tab. 3 und Abb. 3a. In Abb. 3a sind auf der rechten Ordinate wieder die reinen Lösungseffekte aufgetragen. Der Absorptionsverlauf ist der einer polaren Substanz in der Umgebung einer Sprungstelle. Um

das deutlich zu machen, ist aus den Meßwerten bei $\lambda = 60$ m und $\lambda = 32$ m die theoretische Kurve berechnet worden und punktiert eingezeichnet¹⁾.

Tabelle 3

Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin + 10% Wasser (Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_m	Glyzerin + 10% H ₂ O	Lösung I
σ_N	∞	$7,21 \cdot 10^{-8}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
	65	—	$0,49 \cdot 10^{-5}$
	60	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$0,56 \cdot 10^{-5}$
	55	—	$0,65 \cdot 10^{-5}$
	50	—	$0,72 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	45	$2,95 \cdot 10^{-6}$	$0,84 \cdot 10^{-5}$
	40	—	$0,95 \cdot 10^{-5}$
	32	$5,88 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$
	25	$9,58 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$
	20	$14,7 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma_E =$	60	—	$0,39 \cdot 10^{-5}$
	45	—	$0,54 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma_{\text{Lös.}} - \Delta\sigma_{\text{Lös.}}$	32	—	$0,65 \cdot 10^{-5}$
	25	—	$0,71 \cdot 10^{-5}$
	20	—	$0,78 \cdot 10^{-5}$

Bis 20 m sind die gemessenen und berechneten Werte in guter Übereinstimmung (Abb. 3 b). Nimmt man demzufolge an, daß sich hier ein Sprunggebiet befindet, so berechnet sich nach den Formeln der einfachen Theorie die Sprungwellenlänge zu $y = 53,3$ m und der Sprung $S = 2,81$. (S hat hier die Bedeutung einer Rechengröße.) Von 20 m nach kurzen Wellen hin ist die berechnete und gemessene Absorption nicht mehr in Übereinstimmung. Während die theoretischen Werte schnell einem Sättigungswert zustreben, nehmen die gemessenen Werte weiter linear mit $1/\lambda^2$ zu. Man könnte diese Diskrepanz zwischen Theorie und Messung wieder durch die Annahme einer zweiten, im kurzwelligen Gebiet gelegenen Sprungstelle deuten.

Der Vergleich mit anderen Messungen zeigt, daß das Vorhandensein mehrerer Sprunggebiete schon öfters beobachtet wurde. Hier sei vor allem auf eine Arbeit von Linhart²⁾ hingewiesen, der an wäßrigen Lösungen von Valin, Leucin, Glykokoll und ähnlichen im Gebiet der oberen Dezimeterwellen einen mehrfachen Abfall der DK.

1) Die Berechnung erfolgte nach:

$$\Delta\sigma = \frac{S \cdot y}{60(\lambda^2 + y^2)}; \quad S = \varepsilon_0 - n^2; \quad \varepsilon_0 = \text{stat. DK.}; \quad n = \text{opt. Br. exp.}$$

2) H. Linhart, Ztschr. f. phys. Chem. 38 (B) S. 23—45. 1937.

beobachten konnte. Die Gedankengänge Linharts, der zur Erklärung dieser Erscheinungen die von Malsch entwickelte Vorstellung einer Flüssigkeitsstruktur¹⁾ herangezogen hat, sind auf die vorliegenden Meßergebnisse fast unverändert übertragbar. Demzufolge

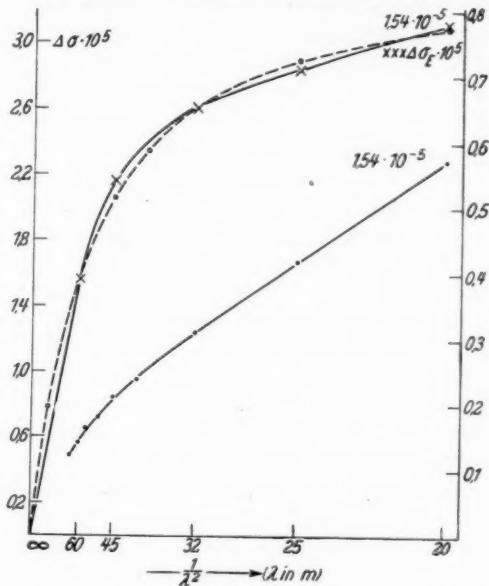


Abb. 3a.

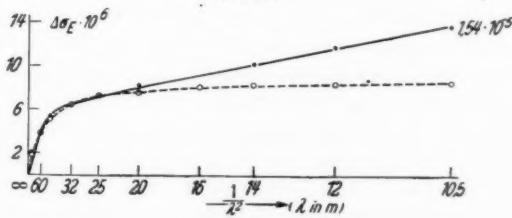


Abb. 3b.

Hochfrequenzleitfähigkeit von Cetylpyridiniumchlorid
in Glycerin + 10% Wasser bei langen Wellen

können in Lösungen, die mehrere Sprunggebiete aufweisen, Gruppen von Molekülen oder Ionen angenommen werden, die durch Lösungsmittelmoleküle miteinander verkettet sind. Die Existenz zweier Sprungwellenlängen kann dann durch die Annahme erklärt werden,

1) Vgl. Anm. 1 S. 482.

daß die Verbindung der Moleküle in den Gruppen nicht starr ist, sondern daß diesen Gebilden eine innere Struktur zukommt, d. h. die Teilchen in der Gruppe auf Grund der wirksamen inneren Kräfte lediglich eine bestimmte Lageordnung zueinander bevorzugen, die von zeitlich begrenzter Dauer ist. Wird diese Ordnung gestört, so bedarf es einer gewissen Zeit, bis sie sich wieder hergestellt hat. Diese Zeit kann als Relaxationszeit der Struktur bezeichnet werden.

Es ist nun leicht einzusehen, daß der Charakter der Relaxationszeiten von Molekül- bzw. Ionengruppen im Wechselfeld solange nicht hervortritt, als die Schwingungsdauer des frequenten Feldes unterhalb der Relaxationszeit der Struktur der Gruppen bleibt. Dann wird also ein qualitativer Unterschied gegenüber dem Verhalten einheitlicher Partikel nicht zu machen sein¹⁾. Den Gruppen käme also ein bestimmter Sprung zu, der bei ihrer relativen Größe im langwelligen Gebiet zu suchen ist.

Wird die Frequenz des Wechselfeldes sehr viel größer als der Relaxationszeit der Struktur entspricht, so wird die Dipolgruppe nur noch einen relativ kleinen Beitrag zu den Dipolverlusten geben, da sich ihre Lageordnung nicht mehr ausbilden kann. Die einzelnen Dipole der Gruppen schwingen nun frei und bewirken ein weiteres Ansteigen der Leitfähigkeit nach den Forderungen der Theorie bis zu einem zweiten Sprung, der von der ihnen zugehörigen Relaxationszeit bestimmt ist.

Nach diesen Überlegungen würde der bei den Cetylpyridiniumchlorid-Glyzerin-Wasser-Lösungen gefundenen Sprungwellenlänge von $y = 53,3$ m eine Dipolgruppe zuzuordnen sein, während die zu den einzelnen Dipolen gehörige Sprungstelle außerhalb des Meßbereiches im Kurzwellengebiet zu suchen wäre. Das Fehlen der Sprungstelle im langwelligen Gebiet bei den Lösungen geringer Konzentrationen kann bei vorstehender Deutung durch die Annahme erklärt werden, daß Gruppenbildungen von Dipolen (Zwitterionen, Ionenpaare, Ionenaggregate und ähnliche) erst ab gewissen Konzentrationen auftreten.

Von Interesse dürfte sein, wie sich die vorliegenden Meßergebnisse zu denen von K. Schmale an Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid in Wasser und in Zuckerlösungen verhalten²⁾. Bei den wäßrigen Lösungen findet Schmale einen linearen Anstieg der Leitfähigkeit mit $1/\lambda^2$ im Meßbereich von 10—20 m. Dieses Ergebnis steht keineswegs im Widerspruch zu den hier beobachteten Effekten.

1) Vgl. z. B. J. Malsch, Ztschr. f. techn. Phys. **19**, S. 529. Formeln (3) bis (6). 1938.

2) K. Schmale, Ann. d. Phys. [5] **35**, S. 671. 1939.

Berücksichtigt man, daß die Sprungwellenlängen sich zumindest annähernd wie die Reibungskoeffizienten der Lösungsmittel verhalten, so wäre der in der Cetylpyridiniumchlorid-Glyzerin-Wasser-Lösung bei 53 m liegende Sprung in Wasser bei etwa 29 cm zu suchen; er befände sich also weit außerhalb des Schmaleschen Meßbereiches. Die bei den Lösungen von Rohrzucker-Wasser-Cetylpyridiniumchlorid von Schmale gefundenen Effekte stehen mit den hier an Glyzerin-Wasser-Cetylpyridiniumchlorid-Lösungen gefundenen Erscheinungen wahrscheinlich in keinem Zusammenhang. Aus dem Verhältnis der Zähigkeiten der Lösungsmittel würde der erste Sprung in der 40%igen Cetylpyridiniumchlorid-Zucker-Wasser-Lösung bei etwa 1,7 m zu suchen sein. Es liegen hier wahrscheinlich besondere, für die betreffende Lösung charakteristische Verhältnisse vor, die sich nicht auf andere Substanzen übertragen lassen. Auf diese Möglichkeit weist auch Schmale hin, wenn er annimmt, daß die gefundenen Plateaus Eigenschwingungen von Molekülkomplexen, die sich aus Molekülen des Zuckers und des Cetylpyridiniumchlorids gebildet haben, zugeschrieben werden könnten.

Im Anschluß an die vorhergehenden Überlegungen sei nochmals an die Ergebnisse der Lezithin-Benzol-Messungen des vorigen Abschnittes erinnert. Da Grund zu der Annahme besteht, daß in Lösungen von biologischen Substanzen wie Lezithin, paarige Ionen, sogenannte Zwitterionen vorhanden sind, so könnte der Verlauf der gemessenen Absorptionskurven durch die Annahme der Bildung von Gruppen bestimmter Struktur derartiger Zwitterionen mit einem zu geordneten Sprunggebiet im langwelligen Teil des Frequenzbandes erklärt werden. Das zweite Sprunggebiet müßte dann unterhalb einer Wellenlänge von 10 m liegen. Die gemessenen Absorptionskurven würden nach diesen Anschauungen das Absorptionsgebiet zwischen den zwei Sprungstellen darstellen.

Cetylpyridiniumchlorid in reinem Glyzerin

Zur Herstellung der Lösungen wurde das gleiche Glyzerin, wie eingangs im vorherigen Abschnitt angegeben, benutzt. Die Lösung wurde ebenfalls wie dort beschrieben hergestellt.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 4 wiedergegeben. In Abb. 4 sind die Differenzen der Effekte der Lösungen gegen die des reinen Glyzerins aufgetragen. Der Verlauf der Absorptionskurven zeigt trotz der Kleinheit der Effekte, daß in dem Wellenbereich von 10 - 20 m die Sättigung der Hochfrequenzleitfähigkeit erreicht ist. Aus dieser Tatsache ließe sich die Lage des zweiten Sprunggebietes in der Cetylpyridiniumchlorid-Glyzerin-Wasser-Lösung eingrenzen,

Tabelle 4
Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin (Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_m	Glyzerin	Lösung I	Lösung II
σ_N	∞	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$3,95 \cdot 10^{-6}$	$8,53 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	20	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$4,56 \cdot 10^{-5}$
	16	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-5}$	$6,39 \cdot 10^{-5}$
	14	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$
	12	$9,32 \cdot 10^{-5}$	$9,34 \cdot 10^{-5}$	$10,32 \cdot 10^{-5}$
	10,5	$11,98 \cdot 10^{-5}$	$12,10 \cdot 10^{-5}$	$12,94 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma_E =$	20	—	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$
	16	—	$0,11 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$
	14	—	$0,14 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$
	12	—	$0,02 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
	10,5	—	$0,12 \cdot 10^{-5}$	$0,96 \cdot 10^{-5}$

wenn man verschiedene, durch die bisherigen Ergebnisse nahegelegte Voraussetzungen zugrunde legt. Setzt man die von der Theorie verlangte Proportionalität zwischen Sprungwellenlänge und Zähigkeit

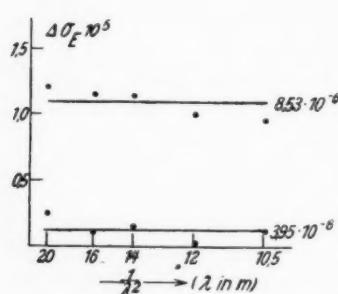


Abb. 4. Hochfrequenzleitfähigkeit von Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin

Wasser-Lösung lassen sich unter der Voraussetzung der Stichhaltigkeit der vorhergehenden Annahmen noch weitere Angaben machen. Cetylpyridiniumchlorid zählt zu den kolloidalen Elektrolyten, d. h. man nimmt an, daß die Cetylpyridiniumchloridmoleküle in der Lösung dissoziieren¹⁾. Die Bildung von elektrischen Dipolen ist dann so erklärbar, daß sich Ionenaggregate durch Zusammenlagerung von Ionen unter Mitwirkung des Lösungsmittels bilden, die beträchtliche Größen erreichen können. Nach den vorliegenden Meßergebnissen

1) Die Annahme wird durch Ergebnisse der zitierten Arbeit von H. Linhart nahegelegt.

2) J. Malsch u. G. S. Hartley, Ztschr. f. phys. Chem. (A) 170, S. 321. 1934.

ist es nun wahrscheinlich, daß in der Cetylpyridiniumchlorid-Glyzerin-Wasser- und der Cetylpyridiniumchlorid-Glyzerin-Lösung neben den Ionenaggregaten, denen ein Sprung im Gebiet langer Wellen zugeordnet ist, auch nicht zerfallende Cetylpyridiniumchloridmoleküle bzw. Ionenpaare, die aus fest aneinander haftenden Ionen verschiedenen Vorzeichens gebildet werden, vorhanden sind, die dann den zweiten Sprung verursachen. Die Bildung solcher Ionenpaare in Elektrolytlösungen könnte übrigens auch von Ch. Schmelzer¹⁾ an Lösungen von Tetra-n-butylammonium-bromid in Benzol festgestellt werden.

Daß bei den Lösungen von Cetylpyridiniumchlorid in reinem Glyzerin die Leitfähigkeitszunahmen bei gleichen Volumenkonzentrationen geringer sind als in den Glyzerin-Wasserlösungen, ist der größeren Zähigkeit zuzuschreiben.

Cetylpyridiniumchlorid in Glykol

Das von Kahlbaum bezogene Glykol (Äthylenglykol) wurde destilliert, um etwaige Wasserreste zu beseitigen. Die Niederfrequenzleitfähigkeit sank durch das Destillieren um fast eine Zehnerpotenz (von $2,8 \cdot 10^{-6}$ auf $3 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Die dadurch bedingte Änderung der Hochfrequenzleitfähigkeit betrug bei $\lambda = 10 \text{ m}$ etwa 14%.

Gemessen wurden 3 Konzentrationen (Tab. 5). Abb. 5 zeigt die Meßergebnisse (linke Ordinate). Die reinen Lösungseffekte $\Delta\sigma_E$ sind auf der rechten Ordinate aufgetragen.

Zur Absorptionskurve der Lösung $\sigma_N = 38,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ist in Abb. 5 die nach den Formeln der einfachen Theorie aus den Meßwerten bei 12 und 16 m berechnete theoretische Kurve gestrichelt eingezeichnet. Die relative Meßgenauigkeit ist bei diesen

Tabelle 5
Cetylpyridiniumchlorid in Glykol (Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_m	Glykol	Lösung I	Lösung II	Lösung III
σ_N	∞	$2,03 \cdot 10^{-7}$	$18,79 \cdot 10^{-6}$	$38,84 \cdot 10^{-6}$	$145,7 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	20	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-6}$	$6,28 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$
	16	$6,26 \cdot 10^{-6}$	$6,91 \cdot 10^{-6}$	$11,61 \cdot 10^{-6}$	$16,7 \cdot 10^{-6}$
	14	$8,31 \cdot 10^{-6}$	$9,36 \cdot 10^{-6}$	$14,78 \cdot 10^{-6}$	$18,8 \cdot 10^{-6}$
	12	$11,35 \cdot 10^{-6}$	$12,78 \cdot 10^{-6}$	$18,22 \cdot 10^{-6}$	$27,0 \cdot 10^{-6}$
	10,5	$14,82 \cdot 10^{-6}$	$15,67 \cdot 10^{-6}$	$21,09 \cdot 10^{-6}$	$33,2 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\sigma_E =$	20	—	$0,42 \cdot 10^{-6}$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	16	—	$0,65 \cdot 10^{-6}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	$10,4 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\sigma_{\text{Lös.}} - \Delta\sigma_{\text{Lös.m.}}$	14	—	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$6,42 \cdot 10^{-6}$	$10,5 \cdot 10^{-6}$
	12	—	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$6,87 \cdot 10^{-6}$	$15,6 \cdot 10^{-6}$
	10,5	—	$0,85 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-6}$	$18,4 \cdot 10^{-6}$

1) Ch. Schmelzer, a. a. O.

Lösungen wegen der hohen Niederfrequenzleitfähigkeit und der verhältnismäßig kleinen Effekte geringer als bei den sonstigen Messungen. Insbesondere sind die schwach angedeuteten Maxima bei etwa 12 m nicht als unbedingt gesichert anzunehmen, da sie hart in die Fehlergrenze fallen. Unter diesen Gesichtspunkten scheint die Annahme

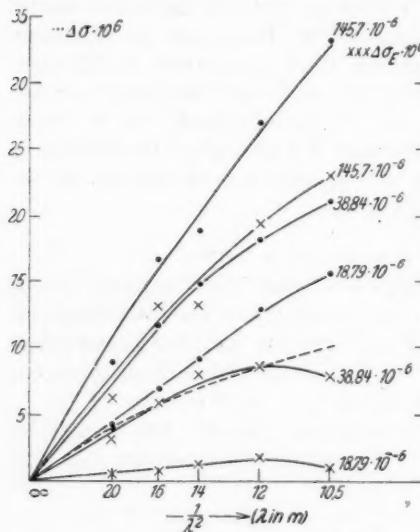


Abb. 5. Hochfrequenzleitfähigkeit von Cetylpyridiniumchlorid in Glykol

einer genäherten Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Kurve berechtigt. Die Sprungwellenlänge errechnet sich dann zu 10,4 m. Auf das Vorhandensein einer zweiten Sprungstelle kann aus den Messungen nicht geschlossen werden. Will man die Maxima bei 12 m für die Lösungen geringerer Konzentrationen als reell ansehen, so ist eine Erklärung nach den Formeln der Theorie nicht möglich. In diesem Fall könnte man ähnlich wie Schmale¹⁾, Schmaaks²⁾ und Hausser³⁾ es bei ihren Meß-

ergebnissen getan haben, die Existenz von Resonatoren annehmen, deren Eigenfrequenz etwa 25 MHz betragen müßte.

MgSO₄ in Glykol

Das bei den MgSO₄-Glykol-Lösungen verwandte Glykol stammt aus einem anderen Destillat als bei den Glykol-Cetylpyridiniumchlorid-Lösungen. Seine Niederfrequenzleitfähigkeit beträgt $\sigma_N = 3,22 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Meßergebnisse (Tab. 6 und Abb. 6) zeigen zum Teil außerordentlich hohe Leitfähigkeitszunahmen. Die Leitfähigkeitszunahme der Lösung $\sigma_N = 3,54 \cdot 10^{-6}$ ist linear mit $1/\lambda^2$, während die Lösung $\sigma_N = 16,36 \cdot 10^{-6}$ nach kurzen Wellen langsamer als mit $1/\lambda^2$

1) K. Schmale, a. a. O.

2) W. Schmaaks, a. a. O.

3) J. Hausser, a. a. O.

Tabelle 6
 MgSO_4 in Glykol (Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_m	Glykol	0,01 Äq.	0,10 Äq.
σ_N	∞	$3,22 \cdot 10^{-7}$	$3,54 \cdot 10^{-6}$	$16,36 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	20	$3,43 \cdot 10^{-6}$	$4,69 \cdot 10^{-6}$	$16,20 \cdot 10^{-6}$
	16	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$6,95 \cdot 10^{-6}$	$23,86 \cdot 10^{-6}$
	14	$6,96 \cdot 10^{-6}$	$9,01 \cdot 10^{-6}$	$29,63 \cdot 10^{-6}$
	12	$9,86 \cdot 10^{-6}$	$12,44 \cdot 10^{-6}$	$36,63 \cdot 10^{-6}$
	10,5	$12,94 \cdot 10^{-6}$	$16,05 \cdot 10^{-6}$	$43,30 \cdot 10^{-6}$
	—	—	—	—
$\Delta\sigma_E =$	20	—	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$12,77 \cdot 10^{-6}$
	16	—	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$18,61 \cdot 10^{-6}$
	14	—	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$22,91 \cdot 10^{-6}$
	12	—	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$26,77 \cdot 10^{-6}$
	10,5	—	$3,11 \cdot 10^{-6}$	$30,36 \cdot 10^{-6}$
	—	—	—	—
$\Delta\sigma_{\text{Lös.}} - \Delta\sigma_{\text{Lösm.}}$	—	—	—	—

wächst. Der geradlinige Anstieg bei der Lösung der Äquivalentkonzentration 0,01 würde der Theorie bei Annahme einer Sprungstelle im Gebiet kurzer Wellen entsprechen. Die starke Abweichung der Absorptionskurve der höher konzentrierten Lösung von einer Geraden könnte durch die Annahme einer hier befindlichen Sprungstelle gedeutet werden. Zur Nachprüfung dieser Vermutung ist aus den Werten der Leitfähigkeiten bei 12 und 16 m die aus den Formeln der Dipoltheorie sich ergebende Kurve berechnet worden und strichiert in Abb. 6 eingezeichnet. Die Übereinstimmung beider Kurven ist gut. Es berechnet sich eine Sprungwellenlänge von 10,56 m und ein Sprung von $S = 3,9$. Da MgSO_4 als starker Elektrolyt in Lösung wahrscheinlich vollständig dissoziiert ist, ist

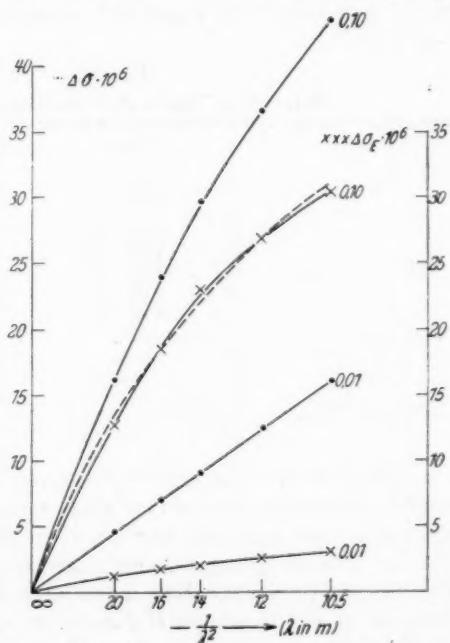


Abb. 6. Hochfrequenzleitfähigkeit von MgSO_4 in Glykol

die Anwesenheit von Dipolen in der MgSO_4 -Glykol-Lösung kaum anzunehmen. Hier sei nun daran erinnert, daß Drude unter der Annahme von Resonatoren in stark gedämpften Medien zu den gleichen phänomenologischen Formeln für die Absorption kommt wie die Dipoltheorie. Es könnten hier also zur Erklärung der Messungen auch die Annahme der Existenz von Ionengruppen, denen eine bestimmte Eigenschwingung zukommt, herangezogen werden. Eine Entscheidung, ob Dipole oder Resonatoren den gemessenen Absorptionsverlauf bedingen, lassen die vorliegenden Meßergebnisse nicht zu.

Eine Erklärung der Meßergebnisse durch den Debye-Falkenhagen-Effekt scheidet wegen der außerordentlich hohen Leitfähigkeitszunahmen aus.

Harnstoff in Wasser

Die Harnstoff-Wasser-Messungen wurden auf Grund einer Arbeit von Linhart¹⁾, der im Kurzwellenbereich Messungen an derartigen Lösungen ausgeführt hatte, vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen Tab. 7 und Abb. 7. Es ergibt sich geradliniger Anstieg der Verluste mit $1/\lambda^2$.

Tabelle 7
Harnstoff in Wasser (Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_{m}	Wasser	Lösung I	Lösung II
σ_N	∞	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$8,11 \cdot 10^{-6}$	$26,10 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	20	$0,77 \cdot 10^{-6}$	—	$2,25 \cdot 10^{-6}$
	16	$1,20 \cdot 10^{-6}$	—	$3,44 \cdot 10^{-6}$
	14	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$4,70 \cdot 10^{-6}$
	12	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$3,29 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-6}$
	10,5	$2,92 \cdot 10^{-6}$	$4,33 \cdot 10^{-6}$	$8,66 \cdot 10^{-6}$
$\Delta\sigma_E =$	20	—	—	$1,48 \cdot 10^{-6}$
	16	—	—	$2,24 \cdot 10^{-6}$
	14	—	$0,76 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-6}$
	12	—	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$4,04 \cdot 10^{-6}$
	10,5	—	$1,31 \cdot 10^{-6}$	$5,74 \cdot 10^{-6}$

Linhart fand bei einer 2,5 molaren Konzentration von Harnstoff in Wasser bei etwa 60 cm einen ersten Abfall der DK. Wahrscheinlich folgt nach den hier bis 10 m durchgeföhrten Messungen, daß bis zu dieser Sprungstelle der Absorptionsverlauf den Forderungen der Theorie entspricht. Eine Möglichkeit in das Sprunggebiet auch bei dem in der benutzten Meßanordnung zur Verfügung stehenden Meßbereich vorzudringen, schien die Untersuchung von Harnstoff

1) H. Linhart, a. a. O.

lösungen in zähen Lösungsmitteln zu geben. Demgemäß wurde eine Lösung von Harnstoff in Glycerin gemessen.

Harnstoff in Glycerin

Das Glycerin war das gleiche wie früher angegeben. Bei den Messungen erwiesen sich die Hochfrequenzeffekte der Lösung gegenüber denen des Lösungsmittels als sehr klein. Da die Löslichkeit der Erhöhung der Konzentrationen bald eine Grenze setzte, andererseits bei kleinen Konzentrationen nur ein geringer Effekt vorhanden ist, ist hier nur eine Messung wiedergegeben (Abb. 8 linke Ordinate). Die reinen Lösungseffekte $\Delta\sigma_E$ sind in Abb. 8 rechte Ordinate aufgetragen. Nach den Ergebnissen von Linhart, der in Harnstoff-Wasser-Lösungen eine erste Sprungstelle bei 60 cm fand, müßte in Glycerin-Harnstoff-Lösungen bei etwa 700 m Wellenlänge ein Sprung liegen, wenn Proportionalität von Sprungwellenlänge und Zähigkeit vorausgesetzt wird. In der Tat zeigt sich, daß eine lineare Extrapolation der gemessenen Werte auf $\lambda = \infty$ nicht auf die Niederfrequenzleitfähigkeit führt, man

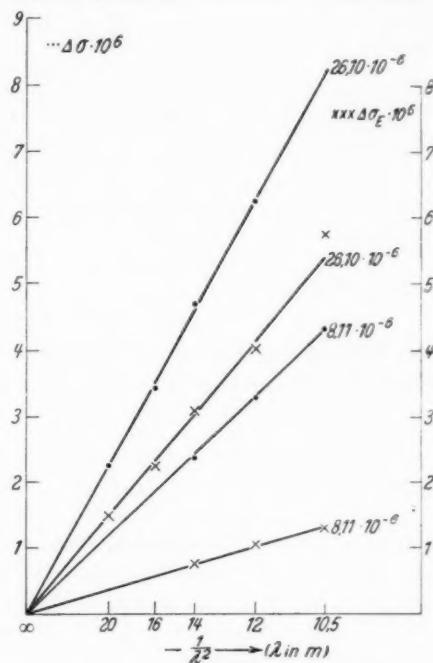


Abb. 7. Hochfrequenzleitfähigkeit von Harnstoff in Wasser

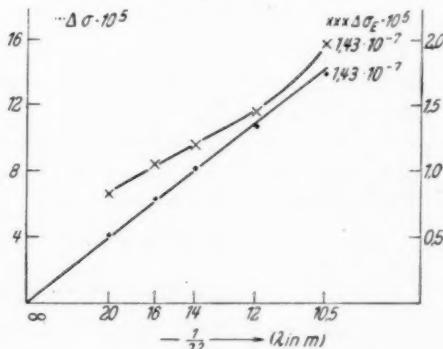


Abb. 8. Hochfrequenzleitfähigkeit von Harnstoff in Glycerin

Tabelle 8
Harnstoff in Glyzerin (Leitfähigkeit σ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	λ_{m}	Glyzerin	Lösung I
σ_N	∞	$1,79 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$
$\Delta\sigma = \sigma_H - \sigma_N$	20	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-5}$
	16	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$6,33 \cdot 10^{-5}$
	14	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$8,15 \cdot 10^{-5}$
	12	$9,32 \cdot 10^{-5}$	$10,77 \cdot 10^{-5}$
	10,5	$11,98 \cdot 10^{-5}$	$13,95 \cdot 10^{-5}$
$\Delta\sigma_E = \sigma_{\text{Lös.}} - \sigma_{\text{Lös.m.}}$	20	—	$0,82 \cdot 10^{-5}$
	14	—	$1,05 \cdot 10^{-5}$
	16	—	$1,20 \cdot 10^{-5}$
	12	—	$1,45 \cdot 10^{-5}$
	10,5	—	$1,97 \cdot 10^{-5}$

nach den früher angestellten Überlegungen also auf einen Sprung oberhalb von $\lambda = 20 \text{ m}$ schließen könnte.

Zusammenfassung

Mittels der von J. Malsch entwickelten Elektrolytthermometermethode wurden die Leitfähigkeitszunahmen bei Hochfrequenz an Lösungen von Lezithin in Benzol, Cetylpyridiniumchlorid in Glyzerin, Glyzerin + 10% Wasser und Glykol, MgSO_4 in Glykol und Harnstoff in Wasser und Glyzerin über einen Wellenbereich von 10,5—20 m gemessen. Zur Erklärung der Meßergebnisse scheiden der Debye-Falkenhagen-Effekt sowie die Vorstellung einfacher Dipole als alleinige Grundlage aus. Es wird versucht, die aufgenommenen Absorptionskurven auch zahlenmäßig durch die Annahme von mehreren Sprungstellen festzulegen und durch Hinzuziehung der Vorstellung einer Struktur der Lösungen zu deuten.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Malsch, auf dessen Anregung die Arbeit angefertigt wurde, für sein reges Interesse und seine stete Unterstützung herzlichst danken. Herrn Werkmeister F. Braune danke ich für wiederholte Hilfe bei dem Aufbau der Apparatur. Ferner bin ich der Johann-Hampsohn-Stiftung für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Köln, Abteilung für angewandte Physik, den 1. III. 40.

(Eingegangen 29. März 1940)

**Messung der Leitfähigkeit
und Dielektrizitätskonstante biologischer Körper
im Wellenbereich von 400—10000 m Wellenlänge¹⁾**

Von R. Stachowiack

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik zu Frankfurt a. M.,
Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky)

(Mit 8 Abbildungen)

1. Einleitung

Bei der Aufklärung der Natur der dielektrischen Verluste in biologischen Körpern spielt die theoretische und experimentelle Untersuchung des Verhaltens inhomogener Stoffsysteme im elektrischen Wechselfeld eine ausschlaggebende Rolle. (1914 konnte K. W. Wagner zeigen, daß die experimentell gefundene Frequenzabhängigkeit von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante (DK.) vieler Dielektrika ohne Annahme hypothetischer unbekannter Stromleitungsmechanismen rein aus der Voraussetzung erklärbar ist, daß diese Dielektrika eine inhomogene Struktur besitzen, in dem Sinne, daß zwei oder mehrere Materialien verschiedener Leitfähigkeit und DK. an ihrem Aufbau beteiligt sind.

Die Untersuchung solcher Systeme ist einmal für die technische Physik von Wichtigkeit, um die Eignung von Baustoffen für die Hochfrequenztechnik prüfen zu können, ferner für die Kolloidchemie bei der Untersuchung der Frage der Wechselstromleitung in kolloiden Systemen, und schließlich für die Biophysik bei der Untersuchung der Frage des Verhaltens biologischer Körper bei der Wechselstromleitung. Gerade die Stoffe der beiden letztgenannten Arten, die kolloiden Systeme und das biologische Gewebe, weisen besonders mannigfache und fein strukturierte Inhomogenitäten auf und zeigen daher im Sinne der K. W. Wagnerschen Theorie eine besonders ausgeprägte Dispersion d. h. Frequenzabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit und DK. Hierüber liegt bereits recht umfangreiches experimentelles Material vor; auch die biologischen Gewebe sind schon früh von physiologischer Seite untersucht worden. Diese letzteren zum Teil mit dem unvollkommeneren experimentellen Rüstzeug der früheren Zeit durchgeführten Untersuchungen wurden

1) D 30 (gekürzt).

in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren sehr wesentlich ergänzt und erweitert¹⁾.

So liegt nach dem gegenwärtigen Stand der einschlägigen Kenntnisse schon ein genaueres Bild bezüglich der Strom- und Energieverteilung in der Zellstruktur der biologischen Körper vor. Das Verhalten des Gewebes gegenüber dem Hochfrequenzstrom ist bestimmt durch die elektrisch-physikalischen Konstanten der einzelnen Formelemente, d. h. durch ihre Leitfähigkeit und DK. Die Verteilung einer äußeren einwirkenden Hochfrequenzspannung auf diese einzelnen Formelemente ist dabei von diesen Konstanten und von der Frequenz der einwirkenden Hochfrequenzspannung abhängig. Bei hohen Frequenzen tritt die dielektrische oder kapazitive Leitfähigkeit der einzelnen das Gewebe aufbauenden biologischen Stoffkomponenten in den Vordergrund. Infolgedessen werden auch schlecht leitende Formelemente des Zellgewebes vom Ultrakurzwellenstrom durchflutet, ohne daß sich an ihnen größere Spannungen, d. h. in ihnen größere Feldstärken ausbilden. Bei niedrigeren Frequenzen nimmt aber diese kapazitive Leitfähigkeit ab. Hier kommt es zu der Ausbildung von recht beträchtlichen Spannungen und Feldstärken an den Grenzflächen schlecht leitender Formelemente (Membranen, Zellgrenzflächen). Diese Ausbildung größerer Grenzflächenladungen im Inneren der Zellgewebe gibt sich nach außen makroskopisch kund in einem starken Ansteigen der effektiven Gesamt-DK. eines solchen Zellgewebes. Die effektive DK. kann dabei sehr hohe, die Größenordnung der DK.en homogener Materialien (Flüssigkeiten) weit übersteigende Werte annehmen (Fricke und Curtis, Cole, Schaefer, Osswald u. a.).

Aus diesen Überlegungen heraus erschien es von besonderem Interesse, im Anschluß an die von Dänzer entwickelte Theorie des Verhaltens biologischer Körper im Hochfrequenzfeld und im Anschluß an die von Rajewsky, Schaefer, Osken und Graul sowie Osswald mit den Methoden der modernen Meßtechnik durchgeföhrten Bestimmungen der elektrischen Konstanten biologischer Körper im Ultrahochfrequenzgebiet dieses oben beschriebene Abwandern der äußeren einwirkenden Spannung an die inneren Zellgrenzflächen für die genannten Körper quantitativ genau zu untersuchen durch Messung der DK. und Leitfähigkeit dieser Körper in dem an die genannten Messungen nach längeren Wellen hin sich anschließenden Bereich. Einer solchen Messung stehen von vorn-

1) Eine ausführliche Würdigung der gesamten (auch der älteren) Literatur befindet sich bei B. Rajewsky, *Ergebnisse der biophysikalischen Forschung. Band I. Ultrakurzwellen.* Leipzig 1938.

herein gewisse meßtechnische Schwierigkeiten entgegen. Im Bereich der mittleren und niederen Hochfrequenz ist der Anteil der kapazitiven Stromleitung am Gesamtstrom nur mehr ein geringer. Seine Messung ist darum entsprechend schwierig, da das elektrische Verhalten z. B. einer mit Elektroden versehenen Gewebemäßzelle eben überwiegend vom Ohmschen Leitungstrom bestimmt wird. Aus dieser prinzipiellen Überlegung heraus erschien von vornherein nur die Anwendung einer hochempfindlichen Meßmethode Erfolg versprechend. Als solche wurde eine komplexe Brückenmethode ausgearbeitet, welche dann noch zur weiteren Erhöhung der Meßgenauigkeit mit einer Substitutionsmethode kombiniert wurde.

Die Messungen im Mittelfrequenzbereich mußten dabei aus zwei Gründen kombiniert werden mit solchen bei einer möglichst niedrigen Frequenz. Einmal erforderte die zuverlässige Ausschließung der beim Messen von mehr oder minder festen Geweben (Muskelatur, Fettgewebe u. a.) im Gegensatz zur Messung von Flüssigkeiten (Blut, Serum) sehr viel stärker sich geltend machenden Elektroden-Übergangswiderstände ein genaues Studium der hierfür verantwortlichen Effekte, die bei niederfrequentem Strom besonders deutlich in Erscheinung treten. Zum zweiten erschien es wünschenswert, für die Leitfähigkeitsmessungen den Grenzwert für unendlich kleine Frequenz (Gleichstrom) möglichst weit anzunähern, um den Kurvenverlauf im mittelfrequenten Gebiet mit größerer Sicherheit aufzeichnen zu können. So wurde zunächst eine Apparatur zur Messung des Tonfrequenzwiderstandes für Gewebebrei entwickelt.

2. Messung der Niederfrequenzleitfähigkeit

Das für den Tonfrequenzbereich benutzte Meßgefäß für Gewebebrei besteht aus einem Hartgummiboden mit einer festen Elektrode, zwei (mit Vaseline abgedichteten) Hartgummihohlzylindern, einer auf 0,1 mm genau verstellbaren, aber selbst nicht drehbaren Elektrodenschraube und einer Entfernungseinstellvorrichtung, welche mittels zwei Stangen mit dem Gefäßboden bei der Messung unverrückbar verbunden ist. Der Abstandsbereich der Elektroden geht von etwa 4,1 bis auf 0,8 cm. Am unteren Ende der Innenzylinderwand befinden sich zum Durchlaß des Gewebebreis vier kleine Ausgangsöffnungen. Der lichte Querschnitt des Meßzyinders beträgt $0,50 \text{ cm}^2$.

Besondere Sorgfalt wurde der Ausbildung der Elektroden und der Untersuchung des Elektrodenübergangswiderstands zugewandt. Die nach Vorversuchen endgültig benutzte Form war folgende: Planpolierte Messingelektroden wurden galvanisch verplatiniert und

anschließend mit Platinmehr überzogen. Die so hergestellten Elektroden wurden vor Einbringung der Meßsubstanz in die Meßzelle mit Ringerlösung befeuchtet und in die Meßzelle eingepreßt. Der dann vorliegende Elektrodenabstand konnte an einer Markierung der Entfernungseinstellvorrichtung der oberen beweglichen Elektrode auf 0,1 mm genau abgelesen werden.

Die elektrische Messung wurde in der Wheatstoneschen Brücke üblicher Schaltung mit Ausgleichskapazität durchgeführt. Als Wechselstromquelle diente normalerweise ein Röhrensummer, der für Eichmessungen gegen ein Tonrad, dessen Umdrehungszahl genau gemessen werden konnte, ausgetauscht und verglichen werden

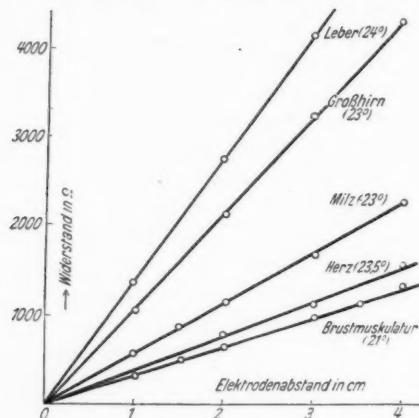


Abb. 1a. Niederfrequenzwiderstand von menschlichen Gewebebreien
($Q = 0,5 \text{ cm}^2$)

konnte. Als Nullinstrument diente ein Kopfhörer. Die Nullspannung wurde durch einen Dreistufenverstärker vorverstärkt. Die Einstellschärfe des Minimums betrug Bruchteile eines Millimeters bei 1 m Länge des Brückendrahtes.

Die Prüfung, ob der Widerstandswert der Meßzelle allein in der Gewebestrecke liegt und keinen zusätzlichen Betrag für den Elektrodenübergangswiderstand enthält, wurde nach bekanntem Verfahren durch Messung einer derselben Gewebeprobe bei verschiedenen Elektrodenabständen vorgenommen. Führt die Extrapolation auf den Elektrodenabstand Null auch auf den Widerstandswert Null, so ist das Fehlen jeglichen Elektrodenübergangseffekts sichergestellt, während ein endlicher Restwert dieser Extrapolation den Elektrodenübergangswiderstand darstellt. Die Durchführung

dieses Testes zeigen die Meßbeispiele Abb. 1a und 1b. Die Abb. 1b zeigt die Wirkung der Autolyse [d. h. Zersetzung des Gewebes, welche den Zerfall der inhomogenen Struktur (Zerstörung der isolierenden Membrane) bewirkt] auf den Niederfrequenzwiderstand. Wie aus Abb. 1b zu ersehen ist, sinkt der Widerstand des Gewebes mit fortschreitender Zeit zunächst weniger, dann sehr beträchtlich ab. Einzelheiten bezüglich dieser interessanten Erscheinung vgl. bei Rajewsky, Inouye und Osken¹⁾.

Es ist somit für Hirn-, Milz-, Brustmuskulatur-, Herz-, Leber-, Nieren- und Lungengewebe die Beseitigung des Übergangswiderstandes voll gelungen.

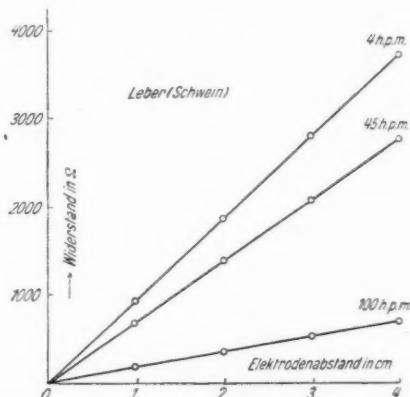


Abb. 1b. Niederfrequenzwiderstand von Lebergewebekrei bei Autolyse
($Q = 0,5 \text{ cm}^3$)

Eine Ausnahme bildet das Fettgewebe, wo auch nach Zusatz von Gelatine zur Ringerlösung stets ein Übergangswiderstand (etwa 25% vom Einheitswiderstand) zu konstatieren war. Er erwies sich aber für alle Elektrodenabstände als konstant, so daß aus der Steigung der Meßgraden der spezifische Widerstand genau und reproduzierbar ermittelt werden konnte. Die erstgenannten Gewebe brauchen dagegen nur bei einem einzigen Elektrodenabstand bei Tonfrequenz und erst recht bei höheren Schwingungszahlen gemessen werden.

Die für die Gewebe (z. B. Abb. 1a und 1b) gefundenen spezifischen Widerstände enthält Tab. 1a und 1b.

1) B. Rajewsky, K. Inouye u. H. Osken, Dtsch. Med. Wochenschr. 1937, S. 1221.

Tabelle 1a

Spezifischer Widerstand in Ohm · cm und Leitfähigkeit
in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$ von menschlichen Gewebebreien bei 23°C
für Tonfrequenz (etwa 800 Hz = 375 km Wellenlänge)

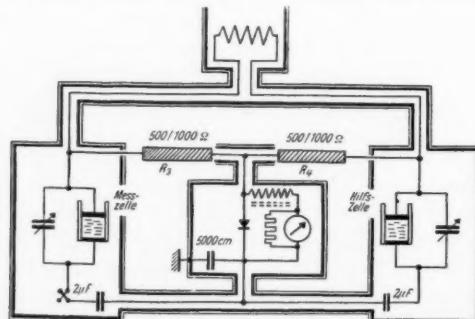
Organ	Sektions-N.	Spezif. Wid.	Leitfähigkeit
Brustumkel	1389/37	158	6,34
Herz	1471/37	193	5,19
Lunge	172/38	174	5,75
Leber	152/38	704	1,42
Niere	1661/37	173	5,83
Milz	1394/47	283	3,53
Großhirn	208/38	538	1,86

Tabelle 1b
Autolyse von Leber

Organ	Tier	Spezif. Wid.	Leitfähigkeit
Leber	Schwein 4 h. p. m.	460	2,18
	45	344	2,91
	100	84	11,9

3. Beschreibung der Meßbrücke für die Mittelfrequenzmessung

Das Schema der benutzten Brückenanordnung zeigt Abb. 2. Die Mittelfrequenzenergie lieferte ein Rückkopplungssender mit der

Abb. 2. Brückenanordnung zur ρ - und DK.-Messung im Bereich von 400—10 000 m

Röhrentype Valvo S 0401. Austauschbare Sätze von Spulen und zusätzlichen Kapazitäten ergaben einen Wellenbereich von 0,4—11 km. Zwischen Sender und Brücke befand sich ein abgeschirmter Selektionskreis. Variable Ankopplung der die Brücke speisenden Spule ermöglichte stufenlose Regelung der Brückenspannung. Diese wurde

zur Erzielung möglichst hoher Meßgenauigkeit stets so eingestellt, daß zu starke Erwärmungen in der Gewebe- bzw. Elektrolytzelle durch den Brückenstrom nicht auftreten. Dazu wurde in Versuchen der für eine größte Übertemperatur von etwa $0,5^{\circ}$ (Endwert) zulässige Strom (etwa 3 mA) in der Meßzelle durch Messung mittels Thermokreuz ermittelt.

Wie oben erwähnt, arbeitete die Brücke komplex, d. h. mit getrenntem Abgleich des kapazitiven und Ohmschen Stromes im Meß- und Vergleichszweig, welche gleich dem Nullzweig einzeln abgeschirmt sind. Die Brückenzweige R_3 und R_4 brauchen bekanntlich dabei nur Wirkwiderstände aufzuweisen.

Zur Erzielung möglichst hoher Meßgenauigkeit wurde die Brückenmessung nicht in der üblichen Weise ausgeführt, daß man aus dem R - und C -Wert des Vergleichszweigs die entsprechenden Werte der Meßzelle ermittelt, sondern es wurde das Brückenmeßprinzip erweitert durch eine Substitutionsmethode. Dazu wurde, nachdem in einem ersten Meßgang durch Einregulierung der R - und C -Werte des Vergleichszweigs ein genauer Nullabgleich der Brücke erreicht war, die Gewebemeßzelle unter unveränderter Belassung der Einstellung des Vergleichszweigs ersetzt durch einen Substituenten, bestehend aus einer mit anorganischer Elektrolytlösung gefüllter Meßzelle mit parallel geschalteter veränderlicher zusätzlicher Kapazität. Nunmehr wurde durch Abgleich des Elektrodenabstandes und des C -Wertes dieses Substituenten die Brücke wiederum komplex auf Null kompensiert. Der R - und C -Wert des Substituenten ergab dann die entsprechenden Werte der Gewebemeßzelle und damit schließlich den spezifischen Widerstand und die DK. des Gewebes.

Die Meßgefäß für das Gewebe und für den Substituenten waren in ihren geometrischen Abmessungen etwa gleich. Der Substituent wurde mit wäßriger Elektrolytlösung gefüllt (DK. = 80). Die Tatsache, daß zum Nullabgleich dieser Elektrolytzelle beträchtliche C -Werte parallel geschaltet werden mußten, ergibt einen unmittelbar anschaulichen Beweis für die hohe, die DK. der wäßrigen Lösung weit übersteigende effektive DK. des Gewebes.

Das Gewebegefäß (Abb. 3) ermöglichte die Aufnahme nicht nur von Gewebebrei, sondern auch von mit Rasierklingen in einer Schablone genau quaderförmig geschnittenen Gewebestücken. Es besteht aus einem Hartgummikörper A von quadratischem Querschnitt (1 cm^2), einer mit Stecker versehenen Bodenelektrode B und einer Stempelelektrode C , welche an sich leicht beweglich (0—4 cm) ist, und bei der Messung zwecks Kontaktannahme von der Messing-

gleithülse D (am Deckel) festgeschraubt werden kann. Die Elektrodenoberfläche wurde in genau gleicher Weise wie bei der oben beschriebenen Niederfrequenzmeßzelle hergestellt (Pt, Pt-Mohr, Ringerlösung).

Das Elektrolytgefäß besteht aus einer mit Stecker versehenen Bodenelektrode auf Hartgummimitter, einem aufgesetzten, mit Pizein abgedichteten Glaszyylinder (lichter Querschnitt $0,92 \text{ cm}^2$, Höhe 6 cm), einer zweiten bis auf etwa 5,5 cm Abstand gegen die erstere verstellbaren Elektrode. Diese Elektrode ist befestigt an einer geeigneten Messingspindel (1 mm Ganghöhe) mit Hartgummistiel und Stellrad ($\frac{1}{10} \text{ mm}$ Teilung). Die ganzen Millimeter werden an einem festen Maßstab abgelesen. Die Elektroden bestehen aus Messing, mit angesetzten Pt-Kappen. In den Brückenzweigen R_3 und R_4 (Abb. 2) befanden sich zwei feste ungefähr gleiche Graphitwiderstände (z. B. 500 oder 1000 Ohm).

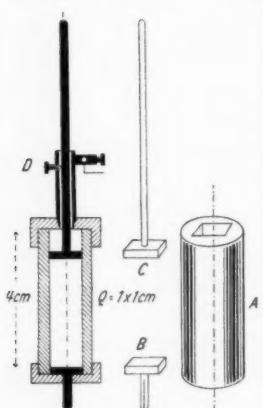


Abb. 3. Gewebemeßgefäß

Der Nullzweig war wegen kleiner galvanischer Störströme abgeblockt. Sein Galvanometer (Zeigergalvanometer mit Spiegel Skala von einer Empfindlichkeit von $2,9 \mu\text{A}/\text{Skt.}$) wurde hinter eine HF-Eisendrossel (Görler: Typ F 21/35 mHy, 85 Ohm) und beide dem Detektor parallel geschaltet.

Der Nullzweig war auf der Galvanometerseite mit 5000 cm kapazitiv geerdet. Der für Hochfrequenz quasiohmsche Widerstand des Detektorkreises ist ungefähr gleich dem $\sqrt{2}$ fachen Betrag des Durchlaßwiderstandes. Das Verhältnis von Gleichstrom zu Wechselstrom ist etwa $2/\pi$.

Die Empfindlichkeit einer fast abgeglichenen symmetrischen Brücke ($R_3 = R_4$) mit vorwiegend Ohmschen Widerständen lässt sich leicht berechnen. Bei der im Gewebezweig angewandten Stromstärke von 3 mA und einer Ablesegenauigkeit von $2 \cdot 0,1 \text{ Skt.}$ (zwei Ablesungen) des Galvanometers ($2,9 \mu\text{A}/\text{Skt.}$) folgt aus den Berechnungen überschlagsmäßig:

$$\frac{dR}{R} = 0,2 \%,$$

$$d\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4 \cdot \frac{\lambda}{\varrho} \quad (\lambda \text{ in km und } \varrho \text{ in } \Omega \cdot \text{cm}).$$

Für $\lambda = 0,4 \text{ km}$, $\epsilon = 2000$, $\varrho = 200 \Omega\cdot\text{cm}$, ist $\frac{d\epsilon}{\epsilon} = 1,1\%$,

$$\varrho = 500 \Omega\cdot\text{cm}, \text{ ist } \frac{d\epsilon}{\epsilon} = 0,4\%.$$

Für $\lambda = 10 \text{ km}$, $\epsilon = 14000$, $\varrho = 500 \Omega\cdot\text{cm}$, ist $\frac{d\epsilon}{\epsilon} = 1,6\%$,

$$\epsilon = 17000, \varrho = 900 \Omega\cdot\text{cm}, \text{ ist } \frac{d\epsilon}{\epsilon} = 0,7\%.$$

Allerdings ergab eine 10mal wiederholte Messung bei 2700 m Wellenlänge einen mittleren Ohmschen Einzelsehler von $\pm 0,75\%$ und einen mittleren DK.-Fehler von $\pm 1,4\%$, was wahrscheinlich auf unkontrollierbare Temperaturschwankungen zurückzuführen ist.

4. Meßergebnisse

In einer ersten Meßreihe wurde bei einzelnen bestimmten Wellenlängen Widerstand und DK. verschiedener Organe ermittelt (Tab. 2).

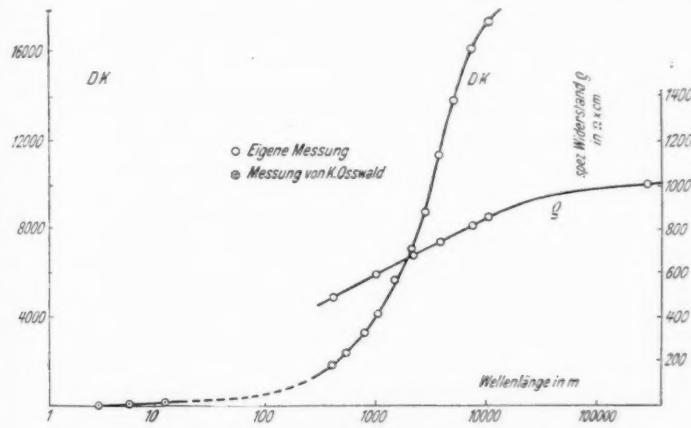


Abb. 4. Wellenlängenabhängigkeit von Widerstand und DK. des Lebergewebes

Eingehender wurden intakte Leberstücke vom Rind und Ochs gemessen. Ein Meßbeispiel zeigt die Abb. 4, welche spezifischen Widerstand und DK. in ihrer Wellenlängenabhängigkeit darstellt. Die DK.-Kurve ist durch die von Osswald¹⁾ bei 3, 6 und 12 m gemessenen Werte ergänzt. Wegen Raumangels sei auf die Wieder-

1) K. Osswald, Hochfrequ. u. El.-Ak. 49, S. 40, 1937.

Tabelle 2
Verschiedene Organe

Organ	Herkunft	Form	λ km	t°	$\varrho_{23^{\circ}}$ $\Omega \cdot \text{cm}$	$\sigma_{23^{\circ}}$ $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	DK.
Leber	SN 541/38 Mensch	Brei	10,7	22,0	415	2,41	7860
		Stück	0,75	23,5	514	1,95	3020
		Stück	0,73	24,0	324	3,09	1900
	Rind	Stück	1,20	24,0	370	2,70	4180
		Stück	2,26	24,0	452	2,21	5006
	Ochs	Stück	0,75	24,0	408	2,45	2925
	Schwein	Stück	0,75	22,0	376	2,66	1770
Niere	Ochs	Stück	0,75	24,0	293	3,42	6140
Milz	Mensch	Brei	{ 10,7 300	{ 23,5 25,5	{ 349 374	{ 2,87 2,68	{ 4390 —
Hirn	SN 491/38 Mensch	Brei	{ 10,7 300	{ 26,0 26,0	{ 890 912	{ 1,12 1,10	{ 2860 —
		Brei	{ 0,75 1,20	{ 24,0 24,0	{ 511 529	{ 1,96 1,90	{ 733 961
Herz	Ochs	Stück	2,40	28,0	326	3,07	8760

Die Werte für DK. gelten für die angegebenen Meßtemperaturen, die Werte für ϱ und σ sind reduziert.

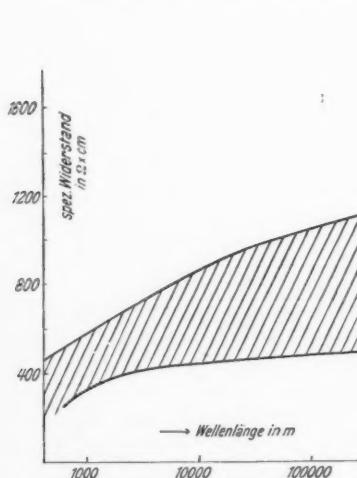


Abb. 5a. Streubereich
der ϱ -Dispersionskurven
des Lebergewebes

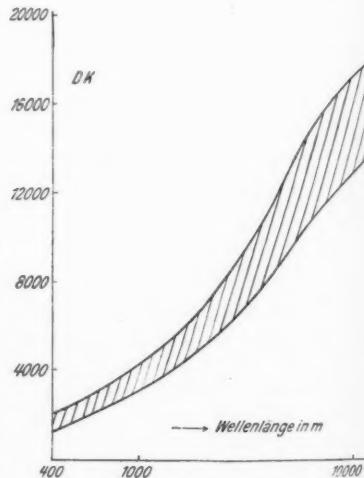


Abb. 5b. Streubereich
der DK.-Dispersionskurven
des Lebergewebes

gab der übrigen Messungen verzichtet, da die gefundenen Kurven alle grundsätzlich den gleichen Verlauf zeigen¹⁾. Bei den von verschiedenen Tieren stammenden Proben zeigen sich stärkere gegenseitige Abweichungen der Zahlenwerte. Der Bereich, innerhalb dessen alle Kurven verlaufen, ist in Abb. 5a bzw. 5b angegeben.

5. Auswertung der Meßergebnisse

Besonders auffällig erscheint die effektive DK. der gemessenen Gewebe sowohl nach Größe als nach Ausdehnung des Dispersionsbereichs. Bei etwa 400 m Wellenlänge beträgt die DK. im allgemeinen über 1000 (z. B. Leber 1100—1900). Der Endwert ist hierbei noch nicht erreicht. Bei 10 km geht er für die genannten biologischen Körper auf 5000—20000; z. B. wurden bei Leber, speziell für intakte Stücke bei 10 km DK.-Werte von etwa 14000 bis 17000 gemessen. Der steile Kurvenverlauf wird erst in diesem Gebiet flacher.

Auch der Anstieg der Widerstandskurven ist beträchtlich. Der Widerstand wächst im Bereich von 400 m bis 10 km auf etwa das doppelte, um dann nach noch längeren Wellen zu bis zum Niedrfrequenzbereich (1000 Hz = 300 km Wellenlänge) nurmehr um 10% anzusteigen.

Um die gefundene Dispersion der Leitfähigkeit und der DK. des Gewebes zu deuten, muß der Versuch unternommen werden, ein den Kurvenverlauf erklärendes einheitliches Gesetz zu finden. Als solches kann z. B. eine Ersatzschaltung dienen, welche die experimentell gefundene Wellenlängenabhängigkeit richtig wiedergibt. Es zeigt sich, daß aus einfachen *R*- und *C*-Werten eine solche Kombination schwer aufzufinden ist. Vielmehr ist es vorteilhaft [Cole²⁾] an Stelle von einfachen *C*-Werten sogenannte Polarisationselemente, d. h. *C*-Werte mit wellenlängenabhängigem *C*-Wert einzuführen. Dieses Polarisationselement soll der Zellmembran mit ihrem verwickelten physiko-chemischen Verhalten entsprechen.

Trägt man die vorliegenden Meßwerte in ein (*R*) — (*—jX*)-Koordinatensystem ein, so ergibt sich eine Ortskurve nach Abb. 6. Die Kurve erweist sich, ebenso wie die der anderen nicht dargestellten Meßwerte, in erster Näherung als Kreisbogen. Solche Kurvenformen können aber aus einer einfachen Gewebeersatzschaltung der genannten Art, die Cole (a. a. O.) als „Wegweiser“ (guide) eingeführt hat, folgen.

1) Die biologisch interessanten Einzelergebnisse werden an anderer Stelle mitgeteilt.

2) K. S. Cole, Cold Spring Harb. Sympos. Quant. Biol. 1. S. 6 u. 7. 1933; 4. 1936.

Sie besteht aus dem Parallelschluß eines Ohmschen Widerstandes R_1 und der Serie eines anderen ebenfalls Ohmschen Widerstandes R_2 mit einem besonderen Polarisationselement. Der komplexe Widerstand des Polarisationselementes hat nach Cole die Form

$$z_1 \cdot (j \cdot \omega)^{-\alpha} \quad (j: \text{imaginäre Einheit}, \omega: \text{Kreisfrequenz}).$$

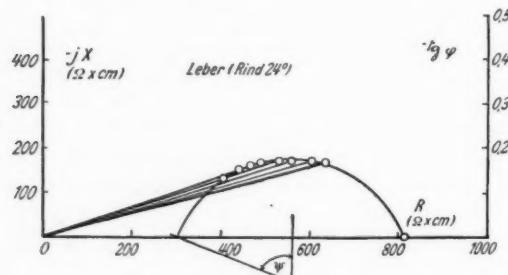


Abb. 6. Ortskurve eines Lebergewebes

Der Exponent α ($= 0$ oder $0,5 \leq \alpha \leq 1$) soll ein Maß für die relative Ionenpermeabilität der betreffenden Zellmembran sein. Hierbei sei auch auf den Begriff der „Diffusionskapazität“ einer biologischen Membran hingewiesen, den F. Krüger¹⁾ eingeführt hat. Die Ortskurve des komplexen Widerstandes der vereinfachten Ersatzschaltung ist demnach ein Kreisbogen, dessen Anfang der Ohmsche Hochfrequenzwiderstand $R_0 = (R_1 \parallel R_2)$ und dessen Ende der Niederfrequenzwiderstand R_1 ist. Der halbe Zentriwinkel ist identisch mit dem Phasenwinkel $\psi = -\alpha \cdot 90^\circ$ des Polarisationselementes. Bei den Messungen, die Cole und Fricke anstellten, handelt es sich um Blut ($\alpha = 0,95$), Hipponeö-, Arbaziaeieren ($\alpha = 1$), Kaninchenmuskel ($\alpha = 0,72$), Froschsartorius ($\alpha = 0,79$) und menschliche Haut ($\alpha = 0,61$).

Es ist aber durchaus möglich (vgl. Rajewsky, a. a. O.), daß die kleineren α infolge der biologischen Variabilität auftreten.

So zeigen sich auch bei den vorliegenden Messungen bezüglich der Polarisationswinkel (vgl. Tab. 3, I und II) von zwei an sich homogen aussehenden Quaderstücken, welche einer einzigen Rindsleber unter besonderen Vorsichtsmaßregeln entnommen wurden, doch deutliche Unterschiede.

Von den Meßkurven zu schließen auf die Zusammensetzung des Gewebes und umgekehrt von der Zusammensetzung des Gewebes

1) F. Krüger, Ztschr. phys. Chem. 45. S. 1. 1903.

Tabelle 3
 ψ und α für Rinderleber aus 4 Ortskurven

Nr.	$-\psi^0$	$\alpha = -\frac{\psi}{90}$
1.	I 63	0,70
	II 76	0,84
2.	74	0,82
3.	68,5	0,76

auf die Feldverteilung ist bedenklich. Die vielfältige ineinander-schachtelung verschieden leitender und verschiedene DK. aufweisender Zellelemente in Verbindung mit der Tatsache, daß diese Strukturelemente in geometrisch regelloser Formung das Zellgewebe aufbauen, läßt, selbst wenn wir einmal unterstellen, daß die genannten Konstanten der einzelnen Formelemente in ihren numerischen Werten genau bekannt seien, die Ermittlung der Feldverteilungen auf theoretischem Weg kaum durchführbar erscheint.

Hierzu kommt, daß der Struktureffekt, der sowohl für den außerordentlich hohen numerischen Wert der effektiven DK., wie auch für seine Frequenzabhängigkeit verantwortlich zu machen ist, nicht der einzige das elektrisch-physikalische Verhalten des Systems bestimmende Faktor ist. Es kommt vielmehr hinzu, daß ein Teil der die Zelle aufbauenden Substanzen polarer Natur ist, so daß sich hieraus eine zusätzliche Frequenzabhängigkeit der DK. ergibt. Wie weit eine Trennung dieser Effekte von den reinen Struktureffekten durch Untersuchung anderer Abhängigkeiten möglich ist, soll späteren Mitteilungen vorbehalten bleiben. Nach Rajewsky bietet hier das Studium der Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und DK. eine Möglichkeit. Es ist deshalb die Ergänzung der vorliegend beschriebenen Meßanordnung durch eine Thermostateneinrichtung unter gleichzeitiger Ausdehnung des Meßbereiches vorgenommen worden, um die vorliegenden Messungen durch solche der Temperaturabhängigkeit zu ergänzen. Einzelheiten über diese im Gang befindlichen Messungen wird eine spätere Arbeit bringen (Schwan).

Zusammenfassung

Als interessante elektrisch inhomogene Körper werden biologische Gewebe im Gebiete der niederen Hochfrequenz untersucht, da sich besondere Dispersionsphänomene dabei zeigen. Leitfähigkeit und „DK.“ von verschiedenen biologischen Geweben, insbesondere von Lebergewebe (speziell von intakten Stücken), werden bei Zimmer-temperatur im Wellenbereich von 400—10000 m Wellenlänge und

im Anschluß daran der Widerstand bei Tonfrequenz gemessen. In Vorversuchen wurde dabei festgestellt, daß der Elektrodenübergangseffekt (ausgenommen bei Fettgewebe) sich durch geeignete Behandlung der Elektrodenflächen ganz vermeiden läßt. Zur Hochfrequenzmessung der Gewebe wurde eine komplexe Substitutionsbrückenschaltung entwickelt.

Außer der Wellenabhängigkeit der Leitfähigkeit und „DK.“ sind die sehr großen Werte der letzteren bemerkenswert.

Weiterhin wurden die Coleschen Exponenten von vier Leberstücken bestimmt, davon zwei vom gleichen Individuum, mit dem Resultat, daß sich hierbei beträchtliche Unterschiede einzelner Gewebestücke zeigten. Es wird auf die Gewebestrukturinhomogenität und deren Schwankung hingewiesen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Biophysik zu Frankfurt a. M. in den Jahren 1938 und 1939 durchgeführt.

Dem Institutedirektor, Herrn Prof. Dr. Rajewsky, sowie Herrn Dozent Dr. Schaefer möchte ich auch an dieser Stelle für Beratung bei Durchführung der Arbeit meinen Dank abstellen.

Frankfurt a. M., März 1940.

(Eingegangen 29. März 1940)

**Die lichtelektrischen Eigenschaften
der Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak¹⁾**

Von J. Häsing

(Mit 11 Abbildungen)

I. Einleitung

1. Elektrische und magnetische Eigenschaften

Die Lösungen der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle in flüssigem Ammoniak sind bereits seit Jahren Gegenstand chemischer und physikalischer Untersuchungen. Der metallähnliche, bronzefarbene Glanz der Oberfläche hochkonzentrierter Lösungen ließ weitere metallische Eigenschaften vermuten. Die charakteristischste derselben, die hohe elektrische Leitfähigkeit, ist bei diesen Lösungen eingehend von C. A. Kraus²⁾ und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Aus seinen Meßergebnissen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, zieht Kraus den Schluß, daß der größte Teil der freien Elektronen des reinen Metalls auch in den konzentrierten, metallisch glänzenden Lösungen freie Leitungselektronen bildet, während sich in den verdünnteren, blauen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen freien und durch NH₃-Moleküle solvatisierten Elektronen ausbildet. Mit zunehmender Verdünnung verschwindet der Bruchteil der freien zugunsten der solvatisierten Elektronen.

Einen noch direkteren Nachweis freier Elektronen hat H. Jaffé³⁾ in seiner Untersuchung des Halleffektes an der gesättigten Li-Lösung geführt. Er findet eine Konzentration der freien Elektronen von mindestens 60% der Atomkonzentration des Lithiums. Nach einer quantenmechanischen Betrachtung von Farkas⁴⁾ läßt sich auch die Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen unter der Annahme völlig freier Elektronen erklären. Danach stellen alle Konzentrationen eine Art verdünnter Metalle dar. Ferner wurde von Huster⁵⁾ bei

1) D 4.

2) C. A. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. **30**. S. 1323. 1908; **36**. S. 864. 1914; **43**. S. 749 u. 2529. 1921; **44**. S. 1941. 1922. Kurze Zusammenfassung bei E. Huster, a. a. O.

3) H. Jaffé, Ztschr. f. Phys. **93**. S. 741. 1935; dort vollständiges Verzeichnis der älteren Arbeiten über die Lösungen.

4) L. Farkas, Ztschr. f. Phys. Chem. A. **161**. S. 355. 1932.

5) E. Huster, Ann. d. Phys. [5] **33**. S. 477. 1938.

der Untersuchung des magnetischen Verhaltens der Na-Lösungen eine sehr kleine paramagnetische Suszeptibilität gefunden, wie sie für freie Elektronen mit Fermiverteilung charakteristisch ist; erst bei Verdünnungen unterhalb der „Entartungskonzentration“ steigt sie zu Werten von $1 \mu_{\text{Bohr}}$ pro Elektron an.

2. Optische Eigenschaften

Diesen Anzeichen für eine weitgehende Freiheit der vom Metallatom abgespaltenen Elektronen in praktisch allen Konzentrationen stehen die optischen Befunde von Gibson und Argo¹⁾ entgegen. Sie untersuchten die Absorption von Na-, K- und Mg-Lösungen in flüssigem NH₃ und fanden völlige Übereinstimmung der Spektren, die eine von violett nach rot und ultrarot ansteigende Absorption aufwiesen. Als gemeinsame Ursache der Absorption kommen nur die vom Metallatom abgespaltenen Elektronen in Frage. Kleine Konzentrationen (etwa 0,001 normal) erfüllten das Beersche Gesetz (für höhere Konzentrationen wurde es nicht nachgeprüft). Ferner war der allgemeine Verlauf der Absorptionskurve so, wie er nach den damals bestehenden Theorien von Drude und Jaffé für freie Elektronen in einem reibenden Medium zu erwarten war. Die absolute Größe des Absorptionskoeffizienten liegt jedoch derart hoch, daß nach der Drudeschen Theorie eine etwa 1000 mal stärkere Elektronenkonzentration dazu erforderlich wäre. Gibson und Argo schließen daher aus ihren Messungen, daß die Absorption in den Lösungen hauptsächlich durch solvatisierte Elektronen verursacht wird. Auch nach der modernen Elektronentheorie der Metalle ist eine Absorption sichtbaren Lichtes im Metallinneren durch freie Elektronen praktisch nicht möglich. Man muß daher erstens eine beträchtliche Bindung der absorbierenden Elektronen und zweitens eine der Zahl der gelösten Metallatome nahe kommende Anzahl derselben annehmen, so daß für freie Leitungselektronen nur ein kleiner Bruchteil übrigbleiben kann.

Für die Klärung der Frage nach dem Zustand der Elektronen schien die Untersuchung einer weiteren spezifisch metallischen Eigenschaft der Lösungen, der lichtelektrischen Empfindlichkeit, von Bedeutung. Außer dem von Kraus²⁾ bereits 1921 angestellten qualitativen Versuch mit weißem Licht, in welchem er das Vorhandensein eines äußeren lichtelektrischen Effektes an einer gesättigten Li-Lösung

1) G. E. Gibson u. W. L. Argo, Phys. Rev. **7**. S. 33. 1916; Journ. Am. Chem. Soc. **40**. S. 1327. 1918.

2) C. A. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. **43**. S. 758. 1921.

feststellte, lagen bisher noch keine Untersuchungen in dieser Richtung vor. Im folgenden soll nun von genaueren Messungen berichtet werden, in denen die spektrale Empfindlichkeitsverteilung, die langwellige Grenze und die Elektronenausbeute des äußeren lichtelektrischen Effektes an verschiedenen stark konzentrierten Na-Lösungen bestimmt wurden. Na-Lösungen wurden gewählt, weil diese bisher am eingehendsten untersucht worden sind.

II. Experimentelle Ausführung der Untersuchung

1. Beschreibung der Apparatur und Herstellung der Lösungen

Die Untersuchung der Lösungen erfolgte in einer Apparatur aus Jenaer Glas (Abb. 1), die es ermöglichte, mit einer einmal ein-

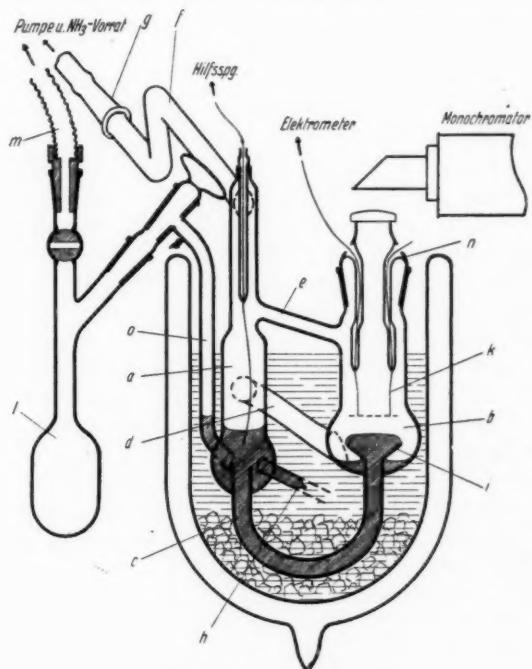


Abb. 1. Versuchsanordnung

geführten Natriummenge nacheinander verschiedene Konzentrationen herzustellen. Ein Teil der Apparatur war als Photozelle ausgebildet und so eingerichtet, daß die belichtete Lösungsoberfläche beliebig oft erneuert werden konnte.

a) *Einführung von Natrium und Ammoniak*

Der Vorraum (*a*) und die Photozelle (*b*) waren durch drei Röhrchen (*c*, *d*, *e*) miteinander verbunden und konnten über das (in der Abb. 1 nach hinten laufende) Rohr (*f*) mit einer Quecksilberdiffusionspumpe und einem Ammoniakkorratsgefäß in Verbindung gebracht werden.

In den Vorraum mündete zunächst durch eine 7 cm lange Kapillare (*h*) ein Destillationsrohr, welches dem von E. Huster verwendeten nachgebildet war und wie dieses aus zwei Kammern bestand. Das zuerst offene Ende der einen wurde nach Aufnahme der für die Lösung bestimmten Na-Menge zugeschmolzen. Da das Volumen der Lösungen in bestimmten, durch den Bau der Photozelle bedingten Grenzen gehalten werden mußte, war eine einigermaßen genaue Dosierung der verwendeten Na-Mengen erforderlich. Diese ließ sich durch ein dünnwandiges, 9 mm weites Glasrohr erreichen, in welches ein größerer Vorrat an Na nach vorhergehendem Aufschmelzen und teilweisem Entgasen im Vakuum eingefüllt wurde. Von dem gefüllten Glasrohr wurden dann je nach Bedarf 30—45 mm lange Stücke abgeschnitten und in das Destillationsrohr gebracht. Darauf wurde das eingeführte Natrium mit einem darüber geschobenen elektrischen Ofen (150—200 Watt) in die vordere Kammer bei ständig arbeitender Pumpe destilliert. Bei einer weiteren Destillation hätte sich das Innere der Apparatur stark mit Na-Dampf beschlagen; deshalb mußte das Natrium in flüssigem Zustand in die Apparatur gebracht werden. Durch Drehen der Apparatur in dem Schliff (*g*) ließ sich das Destillationsrohr aufrichten und das geschmolzene Natrium mit Hilfe einer vorher eingelassenen Menge NH_3 -Gas durch die Kapillare in den Vorraum drücken. Danach wurde die Kapillare abgeschmolzen und das Destillationsrohr entfernt.

Das für die Lösung verwendete Ammoniak wurde aus einer von Kahlbaum gefüllten Stahlflasche in einen Vorratskolben destilliert, der sich in einem Kohlensäure-Spiritusgemisch befand. Er war zur völligen Trocknung des Ammoniaks mit etwas Na beschickt. Die großen, bei der Auflösung des Natriums freiwerdenden Wasserstoffmengen und sonstige Gasreste konnten durch Verdampfen von 2—3 $\text{cm}^3 \text{NH}_3$ durch ein Quecksilbermanometer hinausgespült werden. In einem graduierten U-Rohr wurde dann die für die Lösung gebrauchte NH_3 -Menge volumetrisch bestimmt. Das U-Rohr war dem von C. A. Kraus¹⁾ beschriebenen nachgebildet und durch Titration von zwei NH_3 -Mengen geeicht worden. Es befand sich in einem mit

1) C. A. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. 30. S. 1323. 1908.

Spiritus und CO_2 gefüllten Dewargefäß mit Sichtstreifen. Die Temperatur des Bades mußte, ebenso wie nachher bei der Photozelle, einige Grad über dem Gefrierpunkt des Ammoniaks (-78°) liegen. Die Dewargefäße wurden deshalb nur zum Teil mit CO_2 -Eis gefüllt. Bei gleicher Füllhöhe der Kohlensäure stellte sich im Spiritus immer die gleiche Temperaturverteilung ein.

Ehe die NH_3 -Menge in die Photozelle gelangte, wurden die Vakuumverhältnisse in der Apparatur geprüft und die Lösung des Natriums erst begonnen, wenn der mit einem Mac Leod festgestellte Druckanstieg kleiner als 10^{-3} mm pro Stunde war. Verging mehr als ein Tag bis zur Herstellung der Lösung, so konnte man auf der blanken, kristallinen Na-Oberfläche einzelne tiefschwarze Flecken beobachten. Sie entstanden wahrscheinlich durch Zersetzung organischer Substanzen, und zwar entweder der Dämpfe des Hahnfett- und Kittmaterials oder bei der Destillation des Natriums eingedrungener Stoffe. (Die im abgeschmolzenen Destillationsrohr verbliebenen Natriumtropfen zeigten allerdings diese Erscheinung nicht.) Bessere Vakuumbedingungen erschienen ohne Verwendung einer kittfreien Apparatur nicht möglich; sie erwiesen sich auch nicht als notwendig, da die Lösungsoberflächen keine beträchtlichen Ermüdungserscheinungen zeigten.

b) Die Photozelle

Die Erneuerung der Oberflächen war durch den besonderen Bau der Photozelle ermöglicht. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, trat das von dem Vorraum (a) zur Photozelle führende, U-förmig gebogene Röhrchen (c) durch den Boden der Zelle hindurch und endigte dort etwa 10 mm über dem Boden in einer trichterförmigen Erweiterung (i) von etwa 25 mm Durchmesser. Die Lösungsmenge wurde so bemessen, daß in der senkrechten Normalstellung der Zelle der Trichter bis zum Rand gefüllt war (mit nach oben gewölbtem Meniskus) und ein Überschuß von 2 bis zu 6 cm^3 unterhalb des Trichters auf dem Boden der Zelle lag. Wurde nun die Apparatur, zusammen mit dem Dewargefäß, in welchem sie sich befand, um etwa 40° gedreht, so floß von diesem Überschuß ein Teil (etwa 1,5—2 cm^3) durch das Überlaufrohr (d) in den Vorraum. Ein gleiches Volumen der Lösung lief dann beim Wiederaufrichten der Apparatur durch das U-Rohr (c) über den Trichterrand in die Zelle zurück. Neben der Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche innerhalb des Trichters wurde durch diese Einrichtung erreicht, daß keine vom festen Natrium sich bei der Lösung abhebenden Häutchen in die Photozelle gelangten. Ferner konnte durch wiederholtes Kippen die Lösung gut durchgemischt

werden, was besonders unmittelbar nach dem Lösungsvorgang notwendig war. Drittens war durch die Anordnung des Trichters der Abstand zwischen Flüssigkeitsoberfläche und der darüber befindlichen Anode (*k*) auch bei verschiedenen großen Flüssigkeitsmengen auf etwa 8 mm festgelegt.

Die Anode bestand aus einem einzigen, mäanderförmig gebogenen Nickeldraht, dessen Enden an zwei in Glasrörchen eingeschmolzenen, nach außen führenden Platindrähten befestigt waren. Sie konnte im

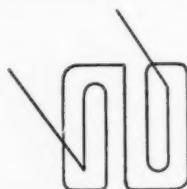


Abb. 2. Form der Anode

Vakuum elektrisch ausgeheizt und von etwaigen aufgedampften Na-Schichten befreit werden. Durch ihre netzartige Form gewährleistete sie ein einigermaßen homogenes und gegen veränderliche Wandladungen abgeschirmtes elektrisches Feld zwischen den Elektroden. Die beiden Glasrörchen hingen von dem die Zelle oben verschließenden Innen-schliff (*n*) herab. Er war mit Picein gekittet und trug eine ebenfalls mit Picein aufgekittete Sammellinse, die als Fenster für das einfallende Licht diente. Auf der Innenseite war der Schliff mit einer beruften Graphitschicht (Aquadag) geschwärzt, damit die Oberfläche nach Möglichkeit nur von dem durch die Linse senkrecht einfallendem Licht getroffen wurde. Außerdem diente die gut leitende und geerdete Graphitschicht als Schutzring gegen Dunkelströme. Die Zuführung der Hilfsspannung geschah durch einen im Vorraum in die Flüssigkeit eintauchenden Platindraht, welcher in ein oben eingekittetes Glasrörchen eingeschmolzen war.

2. Lichtelektrische Meßanordnung

a) Lichtquelle

Einige Vorversuche mit weißem Licht und Gelatinefiltern ergaben, daß die Grenzfrequenz des Photoeffekts der konzentrierten Lösungen in der Umgebung der roten Grenze des sichtbaren Spektrums zu suchen war. Zur genaueren Untersuchung wurden die Messungen mit einem sehr lichtstarken Monochromator¹⁾ mit 90° Ablenkung fortgesetzt. Er enthielt ein vierkantiges Abbesches Prisma aus Flintglas, welches das Licht einer Wolframbandlampe mit genügender Auflösung spektral zerlegte. Bei den Messungen in der Nähe der langwelligen Grenze wurde zwischen Kollimatorlinse und Prisma ein

1) Öffnungsverhältnis des Kollimatorobjektivs: 1:1,9 Brennweite $f=7,3$ cm. Der Monochromator wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Thiel zur Verfügung gestellt.

Schottfilter (RG 2) gebracht, welches kurzwelliges Streulicht bis zu $650 \text{ m}\mu$ absorbierte.

Die Eichung des Monochromators erfolgte im sichtbaren Gebiet mit Hg-, He- und Ne-Linien. Für das angrenzende Ultrarot wurde eine Extrapolationsformel von der Form

$$x = a - b \cdot \lambda + c \cdot e^{-d\lambda}$$

verwendet. Diese Gleichung stellt im Sichtbaren und nahen Ultrarot eine Näherungsformel für die von H. Rubens¹⁾ aufgestellten Dispersionskurven verschiedener Flintgläser dar, wenn man an Stelle der Skalaeinstellung x den Brechungsindex n setzt. Andererseits war die Skalendrehung Δx infolge des Einstellungsmechanismus weitgehend proportional der Prismendrehung $\Delta\alpha$ (α = Einfallswinkel) und wegen des sehr kleinen Winkelbereichs auch proportional $\Delta \sin \alpha = \Delta n \cdot \sin \beta$; da β im Innern des Prismas konstant ist (30°), erhält also die Eichkurve die gleiche allgemeine Form wie die Dispersionskurve des Prismas.

Für die Aufstellung der spektralen Verteilung der Quantenausbeute war ferner die Kenntnis der Intensität des aus dem Monochromator kommenden Lichtes erforderlich. Ihre Messung erfolgte einmalig mittels einer Thermosäule (lineare Thermosäule nach Moll von Kipp und Zonen). Dabei wurde der Austrittsspalt des Monochromators auf die Hauptlötstellen der Thermosäule projiziert und die entstehenden Thermospannungen an einem fünfstufigen Diesselhorstkompensationsapparat kompensiert; als Nullinstrument diente ein Zernikegalvanometer. Durch Vergleich mit der Strahlung einer Hefnerlampe wurden die Lichtintensitäten in absolute Einheiten umgerechnet. Für einige Wellenlängen ergaben sich die folgenden Werte²⁾:

	762,3	657,0	586,5	523,5	479,0	445,5	$\text{m}\mu$
Thermosp.	102,0	47,8	24,7	9,8	4,2	1,6	10^{-7} Volt
Intens.	267,0	125,0	64,7	25,6	11,0	4,2	Erg/sec

Diese sehr ungleichmäßige Intensitätsverteilung rief bei der Aufstellung der Quantenausbeute ein entsprechend starkes Anwachsen der Fehlergrenze im Violett hervor.

1) H. Rubens, Wied. Ann. 45. S. 251. 1892.

2) Die Abweichungen von einer durch die Meßpunkte gelegten Kurve betragen im Mittel 0,4 Erg/sec.

Um genügend große Photoströme zu bekommen, mußte auf hohe spektrale Reinheit des Lichtes verzichtet werden. Die Breite der Monochromatorspalte betrug im roten Teil des Spektrums etwa 30, im blauen 10 m μ . Der dadurch entstehende Fehler konnte, wie im III. Teil ausgeführt wird, bei der Auswertung leicht eliminiert werden.

b) Photostrommessung

Trotz des verhältnismäßig starken Lichtes waren die Photoströme sehr schwach (0 bis $8 \cdot 10^{-11}$ Amp.). Sie wurden nach der bei Suhrmann¹⁾ beschriebenen Widerstandsnullmethode gemessen; den Schaltplan zeigt Abb. 3. Als Hochohmwidderstand dienten zwei

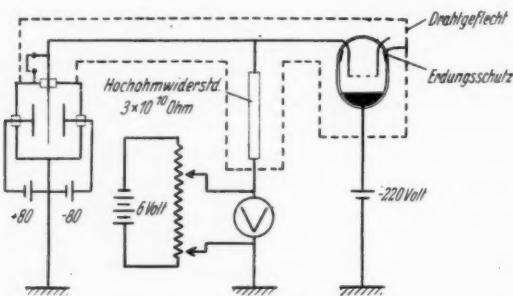


Abb. 3. Schaltplan

hintereinandergeschaltete, in Paraffin eingegossene U-Röhrchen mit Platinblechelektroden, die mit einer Alkohol-Phenol-Benzolmischung nach dem Rezept von Gyemant²⁾ gefüllt waren. Ihr Widerstand wurde durch Kondensatoraufladung bestimmt und betrug insgesamt zu Anfang $4,2 \cdot 10^{10}$ Ohm, ging aber später bis auf $3,1 \cdot 10^{10}$ Ohm zurück.

Als Nullinstrument diente ein Pohlsches Einfadenelektrometer, dessen Empfindlichkeit 20 Skt. pro Volt betrug. Bei abwechselndem Erden und Enterden des Fadens ließen sich noch Unterschiede von etwa 0,003 Volt wahrnehmen. Störend waren die beträchtlichen Nullpunktsänderungen, die fast bei jedem dritten Meßpunkt ein Nachstellen der Skala erforderlich machten. Durch einen frei schwebenden Draht war der Elektrometerfaden mit einer der beiden

1) Simon-Suhrmann, Lichtelektr. Zellen. S. 153. 1932.

2) A. Gyemant, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern Bd. 7 H. 1, S. 137. 1928.

Anodenführungen der Zelle und mit dem Hochohmwiderstand verbunden. Leitungsdraht, Widerstand und Photozelle waren gegen elektrostatische Störungen durch ein geerdetes Eisendrahtgeflecht geschützt. Außerdem waren der Behälter des Dewargefäßes sowie in der Nähe befindliche Metallteile geerdet. Dadurch ließ sich eine gewisse Kapazität des Elektrometersystems nicht vermeiden, welche eine Einstellungsdauer des Fadens von 4—5 Sek. verursachte.

Die Isolation der Leitung bestand gegen das Elektrometergehäuse aus Bernstein, gegen das Drahtgeflecht aus Schellack, gegen den Erdungsschutz der Photozelle und gegen die Hilfsspannung aus dem Glas der Zelle. Um ein Beschlagen des Schliffkopfes (*n*) mit Wassertropfen und damit einen Ladungsübergang auf seiner Außenfläche zu verhindern, wurde er von einer kleinen elektrischen Heizung umgeben, die gleichzeitig die Kittstelle vor zu starker Abkühlung schützte. Im übrigen ist bei der angewandten Meßmethode eine besonders hohe Isolation gegen Erde nicht erforderlich, da bei Kompensation der Faden sich auf Erdpotential befindet. Selbst durch einen Nebenschluß von gleichem Widerstand wie der verwendete Hochohmwiderstand würde sich z. B. die Empfindlichkeit des Elektrometers erst merklich verringern, wenn die zu kompensierende Spannung kleiner als 0,01 Volt wird.

c) Stromspannungskurven

Vor der Auswertung der Messungen mußte die Frage geklärt werden, ob die gemessenen Photoströme genau der Zahl der ausgelösten Elektronen entsprachen; denn bei dem hohen Dampfdruck der Lösungen von 30—50 mm war einerseits eine starke Rückdiffusion, andererseits eine Verstärkung des Elektronenstromes durch Stoßionisation möglich. Aus der Theorie der Gasentladungen lassen sich keine quantitativen Angaben für jeden Einzelfall ableiten. Es wurde deshalb versucht, aus dem Verlauf von Stromspannungskurven das Verhältnis der aufgefangenen zur Anzahl der ausgelösten Elektronen bei verschiedenen NH_3 -Drucken abzuschätzen. Da bei ein und derselben Lösung der Gasdruck ohne Temperaturänderung nicht verändert werden konnte, mußten die Versuche mit anderem Kathodenmaterial ausgeführt werden. Eine flüssige Kalium-Natriumlegierung erwies sich als unbrauchbar, da sie stark mit NH_3 reagierte. Reines Na dagegen zeigte keine merkliche Reaktion. Es wurde in flüssigem Zustand in die Zelle gebracht, wo es, nachdem der Trichter ausgefüllt war, erstarrte. Damit waren die geometrischen Verhältnisse von Kathode und Anode die gleichen wie bei den Lösungen. Die Ermüdungerscheinung, die die Na-Oberfläche bei der Messung

zeigte, konnte quantitativ berücksichtigt werden. Die für vier verschiedene Drucke erhaltenen Stromspannungskurven zeigt Abb. 4. Sie haben den für gasgefüllte Photozellen typischen Verlauf. Nach mehr oder weniger steilem Anstieg werden sie allmählich flacher; Sättigung wird jedoch infolge einsetzender Stoßionisation nicht erreicht.

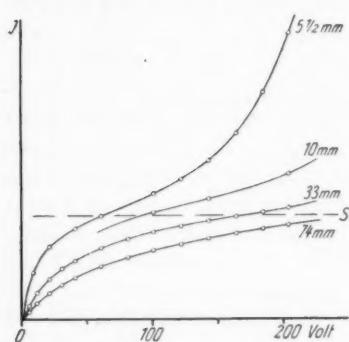


Abb. 4. Stromspannungskurven.
Na-Kathode; verschiedene NH_3 -Drucke
bei Zimmertemperatur

Die Kurven bei der in allen Fällen verwendeten Hilfsspannung von 220 Volt ungefähr die Höhe des Sättigungswertes haben, kann man also sagen, daß in erster Näherung ebenso viele Elektronen zur Anode gelangen, als ausgelöst worden sind. Zwischen der gesättigten Lösung (Dampfdruck 24 mm) und den verdünnten Lösungen (Dampfdruck 50 mm) beträgt der Unterschied etwa 20%.

Die Abhängigkeit des Photostromes von der Lichtintensität wurde mit Hilfe von rotierenden Sektoren zwischen Lichtquelle und Monochromator geprüft. Der Photostrom war, wie zu erwarten, der Lichtintensität proportional.

3. Gang der Messung und Konzentrationsbestimmung

a) Photostromkurven

Nachdem eine Lösung hergestellt war, dauerte es ungefähr eine Stunde, bis sich der der Temperatur des Bades entsprechende Dampfdruck einstellte; er wurde an einem Quecksilbermanometer beobachtet und war eine sehr empfindliche Kontrolle für die Konstanz der Temperatur. Nach mehrmaligem Kippen der Apparatur in der oben geschilderten Art wurde das aus dem Monochromator kommende, scharf begrenzte Lichtbündel mit einem 90° -Prisma in

Sättigung wird jedoch infolge einsetzender Stoßionisation nicht erreicht. Der Sättigungswert, dem die Kurven ohne Stoßionisation zustreben würden, läßt sich nur ungefähr abschätzen; er liegt allem Anschein nach bei allen Kurven gleich hoch, etwa in der Höhe der Wendepunkte (gestrichelte Gerade S).

Wegen der größeren Gasdichte bei -75°C entsprechen die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Kurven mit 33 und 74 mm NH_3 etwa den Verhältnissen bei den Dampfdrucken 22 und 50 mm der Na-Lösungen.

die Zelle geworfen (an der Lösungsoberfläche hatte es einen Durchmesser von 8 mm); und zwar wurden nacheinander eine Reihe bestimmter Wellenlängen eingestellt und nach Kompensierung des entstehenden Photostromes die zugehörige Kompensationsspannung am Voltmeter (V) (vgl. Abb. 3) abgelesen. Danach wurde die Oberfläche erneut und die Meßreihe in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Es zeigten sich dabei gewöhnlich nur kleine Unterschiede, die teils von nicht ganz vollständiger Durchmischung, teils von einer etwas veränderten Meniskuseinstellung herrührten; die seitliche Verschiebung der Kurven machte immer nur 1—2 $m\mu$ aus. Jede Reihe erstreckte sich im allgemeinen über einen Spektralbereich

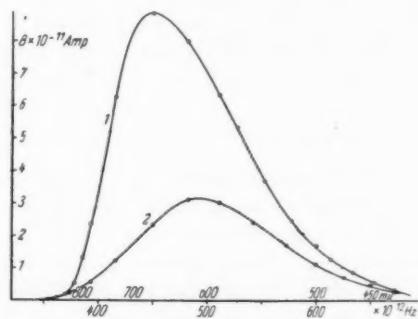


Abb. 5. Photostromkurven. Die zu Kurve 1 (11,2% Na) und Kurve 2 (1% Na) gehörigen Lösungen sind die gleichen wie bei den Kurven 1 und 2 der Abb. 7

von etwa 120 $m\mu$ von der langwelligen Grenze an; bei einzelnen Konzentrationen über das ganze sichtbare Gebiet. Zwei solcher Kurven zeigt Abb. 5. Jede Meßreihe begann etwa eine halbe Minute nach der Entstehung der Oberfläche und dauerte ungefähr 20 Min. In dieser Zeit wurde keine Ermüdungserscheinung festgestellt.

b) Konzentration der metallischen Lösungen

Nach der Messung wurden die konzentrierten Lösungen durch Nachdestillieren von etwa 4 cm³ NH₃ etwas verdünnt und die neue Konzentration, nachdem sich der Dampfdruck eingestellt hatte, ebenfalls lichtelektrisch untersucht. Da die verwendeten NH₃-Mengen in der oben beschriebenen Weise volumetrisch gemessen worden waren, brauchte zur Feststellung der Konzentration nur noch das in der Zelle enthaltene Natrium bestimmt zu werden. Dazu wurde das Ammoniak langsam abgepumpt und das zurück-

bleibende Na in Alkohol gelöst. Durch Kochen mit Wasser wurde der Alkohol wieder ausgetrieben und die zurückbleibende Natronlauge titriert.

Wegen der bei tiefen Temperaturen sehr breiten Mischungslücke im System Na-NH₃ war für die Untersuchung nur der Konzentrationsbereich von 0—1 und 10—16 Atom-Prozent Na zugänglich. In dem konzentrierten Bereich wurden nur zwei Konzentrationen nach obigem Verfahren bestimmt; für die gesättigte Lösung (mit festem Na-Überschuß) wurde der Na-Gehalt den Messungen von Kraus¹⁾ entnommen. Bei weiterer Verdünnung tritt eine Phasentrennung auf, bei welcher eine konzentrierte braune Schicht auf einer blauen schwimmt. Beide Konzentrationen stellen die Grenzen der Mischungslücke dar. Sie wurden aus den von Kraus²⁾ bis zu — 60° festgestellten Werten durch graphische Extrapolation auf — 75° mit einem möglichen Fehler von 0,2 Atom-Prozent bestimmt.

e) Konzentration der blauen Lösungen

Bei den blauen Lösungen hätte ein Nachdestillieren von NH₃ nur geringe, uninteressante Konzentrationsänderungen hervorgerufen. Zu größeren Verdünnungen gelangte man durch die in Abb. 1 gezeigte Abfüllvorrichtung. Diese bestand aus einem abnehmbaren Kolben (*l*), der über einen Winkelhahn mit der Zelle in Verbindung stand und durch einen Tombakschlauch (*m*) mit der Pumpe oder der Zelle auf anderem Wege verbunden werden konnte. Nachdem der Kolben in ein CO₂-Bad gebracht und das Abfüllrohr (*o*) mit Hahn und Schliff mit fester Kohlensäure umgeben worden war, konnte durch Überdruck in der Zelle etwa die Hälfte der Lösung in den Kolben gedrückt werden. Der Überdruck entstand durch Erwärmen einer im graduierten U-Rohr befindlichen NH₃-Menge, deren Verbrauch infolge von Kondensation in der Zelle an der Einteilung im U-Rohr festgestellt und berücksichtigt wurde. Die gesamte abgefüllte NH₃-Menge wurde dann aus dem Kolben in die Zelle zurückdestilliert und dieser nach Schließen des Winkelhahnes abgenommen. Das darin enthaltene Natrium wurde mit Wasser ausgespült und titriert und der Kolben nach Trocknen und Evakuieren wieder mit der Apparatur in Verbindung gebracht. Nach Beendigung der Meßreihe ließ sich dann durch Addition der einzelnen abgefüllten Na-Mengen der Na-Gehalt in jeder Lösung und damit die Konzentration derselben bestimmen.

1) C. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. **29**. S. 1557. 1907.

2) E. Kraus und W. Lucasse, Journ. Am. Chem. Soc. **44**. S. 1949. 1922.

III. Meßergebnisse

1. Korrektion und Reduktion der Meßwerte

Die in der beschriebenen Weise gemessenen Photoströme lassen sich nicht ohne weiteres zur Aufstellung der spektralen Empfindlichkeitsverteilung verwenden, da sie durch das unvermeidliche Streulicht einerseits und durch den Einfluß der Spaltbreite andererseits gefälscht wurden.

a) Streulichteffekt

Das Streulicht entstand an den Linsenflächen und im Prisma des Monochromators und konnte auch durch ein Rotfilter nicht völlig beseitigt werden. Es machte sich bei den konzentrierten Lösungen dadurch bemerkbar, daß der Photostrom in der Nähe der langwelligen Grenze nicht auf Null, sondern auf einen konstanten Restbetrag absank. Dieser betrug $0,008 - 0,010 \cdot 10^{-10}$ Amp. (das ist etwa das dreifache der Meßfehlergrenze) und wurde von allen Werten abgezogen. Bei den verdünnten Lösungen war ein Streulichteffekt wegen der an sich geringen Empfindlichkeit derselben nicht wahrnehmbar.

b) Spaltbreite

Auch wenn man von dem Streulicht absieht, war das Monochromatorlicht nicht spektralrein, denn es verteilte sich infolge der Spaltbreite über einen Spektralbereich von $20 \text{ m}\mu$ im blauen und $60 \text{ m}\mu$ im roten Gebiet. Der dadurch verursachte Fehler besteht im wesentlichen darin, daß in der Nähe der langwelligen Grenze die Meßwerte relativ zu hoch, in der Umgebung eines Maximums zu klein werden; die langwellige Grenze selbst wird um eine ganze Spaltbreite nach längeren Wellen verschoben.

Durch folgende Überlegung läßt sich die Größe dieses Fehlers mit ausreichender Genauigkeit bestimmen:

Der Monochromator ist so eingerichtet, daß bei der Einstellung x das Licht der Wellenlänge λ_x den Eintrittsspalt genau auf den Austrittsspalt abbildet; für die benachbarten Wellenlängen λ_ξ wird das Spaltbild jedoch mehr oder weniger von den Schneiden des Austrittsspaltes verdeckt, und zwar ist der verdeckte Teil ungefähr proportional dem Betrag von $\xi - x$. Bezeichnet man die Breite des Spaltes mit δ , gemessen in Graden der Skalateilung, so kann man für die Intensität $J(\xi)$ des bei der Einstellung x aus dem Monochromator austretenden Lichtes ansetzen:

$$\begin{aligned} \frac{J(\xi)}{J(x)} &= \frac{\delta - (\xi - x)}{\delta}, \quad \text{für } x - \delta \leq \xi \leq x \\ &= \frac{\delta - (\xi - x)}{\delta}, \quad \text{für } x \leq \xi \leq x + \delta \\ &= 0, \quad \text{für } \xi < x - \delta \quad \text{und} \quad \xi > x + \delta. \end{aligned}$$

Bezeichnet man nun mit $F(x)$ den gemessenen Photostrom und mit $\varphi(\xi) \cdot d\xi$ denjenigen Anteil desselben, welcher nur von den Wellenlängen des sehr kleinen Bereiches von λ_x bis $\lambda_{x+\delta}$ bei der Einstellung x hervorgerufen wird, so gilt für die Anteile der benachbarten Wellenlängen ξ , entsprechend ihrer Intensitätsverteilung,

$$dF = \varphi(\xi) \cdot \frac{\delta - (x - \xi)}{\delta} \cdot d\xi, \quad \text{für } x - \delta \leq \xi \leq x;$$

$$= \varphi(\xi) \cdot \frac{\delta - (\xi - x)}{\delta} \cdot d\xi, \quad \text{für } x \leq \xi \leq x + \delta.$$

Man kann also $F(x)$ ausdrücken durch das Integral

$$F(x) = \int_{x-\delta}^x \varphi(\xi) \cdot \frac{\delta - (x - \xi)}{\delta} \cdot d\xi + \int_x^{x+\delta} \varphi(\xi) \cdot \frac{\delta - (\xi - x)}{\delta} \cdot d\xi,$$

das sich umformen läßt zu

$$F(x) = \int_{x-\delta}^{x+\delta} \varphi(\xi) \cdot d\xi + \frac{1}{\delta} \cdot \int_{x-\delta}^x \varphi(\xi) \cdot (\xi - x) d\xi - \frac{1}{\delta} \cdot \int_x^{x+\delta} \varphi(\xi) \cdot (\xi - x) d\xi.$$

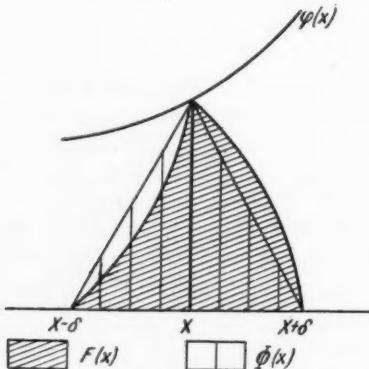


Abb. 6. Bedeutung von F und Φ

Unter der Annahme, daß sich $\varphi(\xi)$ im Integrationsbereich genügend gut durch ein Polynom 3. Grades annähern läßt, kann man $\varphi(\xi)$ unter dem Integralzeichen durch die ersten 4 Glieder der Taylorreihenentwicklung nach Potenzen von $\xi - x$ ersetzen und die Integration bequem ausführen. Man erhält schließlich

$$F(x) = \delta \cdot \varphi(x) + \frac{\delta^3}{12} \cdot \varphi''(x)$$

oder, wenn man $\Phi(x) = \delta \cdot \varphi(x)$ einführt,

$$F(x) = \Phi(x) + \frac{\delta^3}{12} \cdot \Phi''(x).$$

Ist das Korrektionsglied klein genug, so kann man $\Phi''(x)$ durch $F''(x)$ ersetzen und erhält:

$$\Phi(x) = F(x) - \frac{\delta^2}{12} \cdot F''(x).$$

Diese Formel ist der von R. Rüdenberg¹⁾ für den einfacheren Fall:

$$F(x) = \int_{x-\frac{\delta}{2}}^{x+\frac{\delta}{2}} \varphi(\xi) \cdot d\xi$$

abgeleiteten sehr ähnlich; das Korrektionsglied unterscheidet sich von dem Rüdenbergschen nur durch den Faktor 2.

Um die wahre, d. h. für monochromatisches Licht gleicher Intensität geltende Kurve $\Phi(x)$ zu erhalten, wurden nun die Meßwerte $F(x)$ auf Millimeterpapier aufgetragen und durch eine möglichst glatte Kurve verbunden. Durch zweimalige graphische Differentiation derselben ergaben sich die $F''(x)$ -Werte, die in die Korrektionsformel eingesetzt wurden. Die Größe der Korrektion betrug im Maximalfalle etwa das 10 fache der Meßfehlergrenze, war aber im allgemeinen von der gleichen Größenordnung wie der Fehler. Fällt die langwellige Grenze in den Spektralbereich von $x - \delta$ bis $x + \delta$, so läßt sich die Formel nicht mehr anwenden, da hier die Kurve $\varphi(x)$ teilweise aus der X-Achse selbst besteht und eine Annäherung durch ein Polynom 3. Grades daher nicht mehr möglich ist.

c) Berechnung der Quantenausbeute

Es ist im allgemeinen üblich, die lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung in coul/cal anzugeben; dabei bezieht sich die Kalorienzahl auf das absorbierte Licht. Für die theoretische Auswertung interessanter ist jedoch die Zahl der Elektronen, welche von einer bestimmten Anzahl von Photonen ausgelöst werden, die sogenannte Quantenausbeute, in Abhängigkeit von der Frequenz. Um diese Quantenausbeute für die Na-Lösungen aufzustellen, müßte man also die Werte $\Phi(x)$ erst durch die Elektronenladung in Coulomb und dann durch die Zahl der absorbierten Photonen dividieren. Nun ist aber über das Reflexionsvermögen der Na-Lösungen, aus welchem man den absorbierten Anteil des einfallenden Lichtes berechnen könnte, quantitativ nichts bekannt. Es konnte daher nur eine auf die Zahl der einfallenden Photonen bezogene Quantenausbeute berechnet werden.

2. Spektrale Verteilung der Quantenausbeute

Bei drei verschiedenen Konzentrationen wurde diese Funktion für das ganze sichtbare Spektrum bestimmt, wovon die eine mit 11,2 Atom-Prozent Na der konzentrierten (braunen) Phase gehörte,

1) R. Rüdenberg, Elektrotech. u. Maschinenbau 27. S. 1031. 1909.

während die beiden anderen mit etwa 1 und 0,11% Na blau Lösungen waren. Abb. 7 zeigt den Verlauf der Kurven. Infolge der geringen Lichtintensität im blauen Teil des Spektrums wurden dort mit den Meßwerten zugleich auch die Fehlergrenzen stark vergrößert.

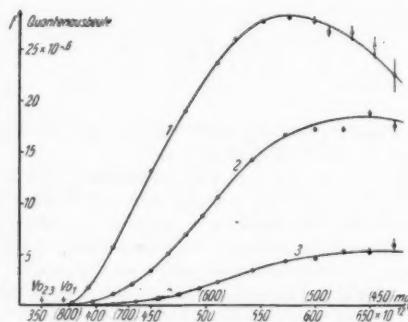


Abb. 7. Spektrale Verteilung der Quantenausbeute

Trotzdem ist bei der ersten Kurve das Maximum zwischen 550 und $600 \cdot 10^{12}$ Hz nicht zu erkennen. Wegen des dunklen, rotbraunen Glanzes der Lösung kann man wohl annehmen, daß ihr Reflexionsvermögen, ähnlich wie bei Kupfer, für rotes Licht etwa doppelt so groß ist wie für blaues. Der absorbierte Anteil des letzteren wird also etwa das 2–3 fache desjenigen von rotem Licht betragen. Das bedeutet aber, daß das Maximum noch ausgeprägter und zur Grenzfrequenz ν_0 hin verschoben sein würde, wenn die Kurve sich auf absorbiertes Licht bezöge.

Die Form der Kurven für die blauen Lösungen würde sich dagegen nicht wesentlich ändern, da die Lösungen im senkrecht auffallenden Licht wie Tinte erscheinen, also praktisch bis auf wenige Prozent alles einfallende Licht absorbieren. Beide Kurven erreichen, im Unterschied zur ersten, ihre größten Werte erst im violetten Teil des Spektrums, obwohl ihre Grenzfrequenz weiter im Ultrarot liegt (bei $350 \cdot 10^{12}$ Hz, bzw. 860 μm). Da ihre letzten Werte verhältnismäßig konstant sind, scheinen sie im angrenzenden Ultraviolet nicht weiter anzusteigen. Auch der übrige Verlauf ist bei beiden Kurven sehr ähnlich. Verschiebt man nämlich die Kurve 3 um nur $5 \cdot 10^{12}$ Hz nach links, so läßt sie sich mit Kurve 2 von ν_0 bis $530 \cdot 10^{12}$ Hz durch Multiplikation mit einem Faktor $4,2 \pm 0,3$ zur Deckung bringen. Der Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen macht sich also im wesentlichen nur durch das ziemlich konstante Ordinaten-

verhältnis 4,2:1 bemerkbar, welches aber beträchtlich kleiner ist als das Verhältnis 9:1 der Na-Konzentrationen.

3. Die langwelligen Grenzen

a) Konzentrierte Phase

In dem Bereich zwischen Sättigung und Zweiphasengrenze machen Konzentrationsunterschiede in der Steilheit des Kurvenanstiegs von der Grenzfrequenz aus praktisch nichts aus. Sie rufen lediglich eine Verschiebung der ganzen Kurven, und damit auch der

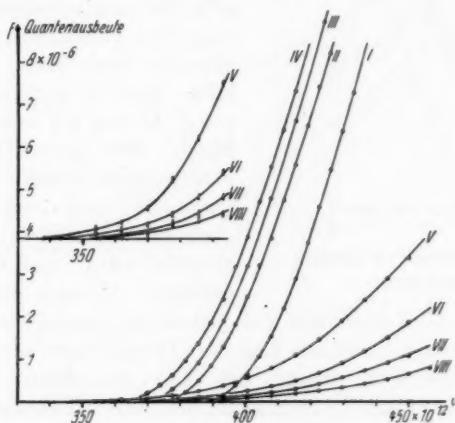


Abb. 8. Quantenausbeute an der langwelligen Grenze

Kurve I:	16,2 Mol-% Na	Kurve V:	0,76 Mol-% Na
" II:	12,3 " "	" VI:	0,36 " "
" III:	11,2 " "	" VII:	0,19 " "
" IV:	10,0 " "	" VIII:	0,11 " "

langwelligen Grenzen, parallel zur Frequenzachse hervor (vgl. Abb. 8, Kurve I—IV). Diese lassen sich als die Stellen, wo die Kurven die Nulllinie berühren, nicht durch direkte Messung bestimmen, einerseits wegen der Streulicht- und Spaltbreiteneffekte, zum anderen wegen des sehr flachen Kurvenverlaufs in unmittelbarer Nähe der Grenzen. Um trotzdem einigermaßen genaue Zahlen zu bekommen, ist man auf geeignete Extrapolationsverfahren angewiesen. Nun steigt erfahrungsgemäß die lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung der meisten Metalle bei der Grenzfrequenz zunächst parabelförmig an. Es lag daher nahe, dies Verhalten bei den untersuchten Lösungen nachzuprüfen und gegebenenfalls für die Extrapolation zu benutzen.

Das geschah durch Differenzieren der Kurven I — IV bis dorthin, wo die Spaltbreitenkorrektion nach S. 523 Abs. 2 unmöglich wurde. Die abgeleiteten Kurven I' — IV' zeigt Abb. 9. Jede derselben läuft in ein kurzes, geradliniges Stück aus, dem ein parabelförmiger Verlauf der zugehörigen Empfindlichkeitsverteilung entspricht. Der Schnittpunkt der verlängerten Geraden mit der Frequenzachse gibt

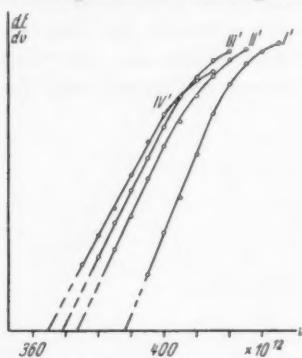


Abb. 9. Differenzierte Quantenausbeuten

die Lage des Scheitelpunktes der Parabel an und kann als langwellige Grenze der betreffenden Lösung angesehen werden, wenn sich die parabelförmige Verlängerung der undifferenzierten Kurve zwangsläufig durch diesen Punkt legen läßt. Dies ist auch bei den Kurven I , II und III befriedigend der Fall¹⁾. Bei Kurve IV liegt der Scheitelpunkt jedoch über der Frequenzachse und zwar höher, als etwa durch den Streulichteffekt zu erklären wäre. Auf Grund ihres gesamten Verlaufs im Vergleich

zu den anderen Kurven läßt sich jedoch annehmen, daß die durch den Scheitelpunkt bestimmte Lage der Grenze ungefähr richtig sein muß. Möglicherweise macht sich hier ein zweiter Photoeffekt bemerkbar, der einen Übergang zu den blauen Lösungen darstellt.

b) Verdünnte Phase

Der bereits in Abb. 5 erkennbare Unterschied in der Empfindlichkeitsverteilung der beiden Konzentrationsbereiche prägt sich besonders deutlich im Gebiet der langwirgenden Grenze aus. Trotz der relativ großen Konzentrationsunterschiede der untersuchten blauen Lösungen von 0,76—0,11% Na zeigen die Kurven V — $VIII$ der Abb. 8 keine deutliche Verschiebung längs der Frequenzachse, auch nicht in der 10 fach vergrößerten Darstellung (Abb. 8 links oben). Das Ordinatenverhältnis der Kurven VI , VII und $VIII$ ist in dem ganzen Bereich zwischen 350 und $450 \cdot 10^{12}$ Hz konstant (wie 13:8:4,5); nur die Ordinaten der Kurve V wachsen zur Grenze hin relativ an, was auf eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen um etwa $5 \cdot 10^{12}$ Hz schließen läßt. Über die langwirgenden Grenzen selbst läßt sich an

1) Man kann dies z. B. mit Hilfe der Quadratwurzeln der Ordinaten feststellen.

Hand des Kurvenbildes nur sagen, daß sie noch weiter im Ultrarot liegen, ihre genaue Lage aber noch schwieriger festzustellen ist als bei den konzentrierten Lösungen. Auch die durch Differentiation gewonnenen Kurven näherten sich der Abszissenachse tangential und ließen sich daher nicht zur Bestimmung der Grenzen verwenden.

Nun wurden auf die Vermutung hin, daß es sich um Kurven dritten Grades handele, die Kubikwurzeln der Ordinaten aufgetragen. Das lieferte die über einen größeren Bereich ziemlich gestreckt verlaufenden

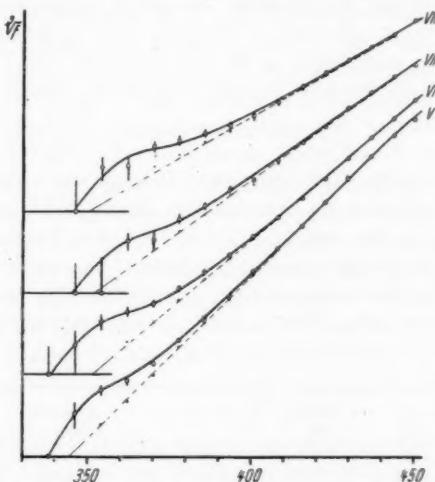


Abb. 10. Kubikwurzeln der Quantenausbeute.

Die Größe des abgezogenen Betrages ist
bei Lösung V, VI, VII, VIII
 $0,015, 0,012, 0,012, 0,010 \cdot 10^{-6}$
in Einheiten der Quantenausbeute (vgl. Abb. 8)

Kurven der Abb. 10. In der Nähe der Grenze vergrößerte sich dabei die Fehlergrenze sehr beträchtlich. Trotzdem läßt sich hier eine deutliche Abweichung von dem sonst fast geradlinigen Verlauf erkennen. Man kann diese Abweichung dadurch beseitigen, daß man vor dem Wurzelziehen von allen Punkten einer Kurve einen konstanten Betrag abzieht, soweit die Differenz positiv bleibt. Man erhält dann Punkte, durch welche sich, mit wenigen Ausnahmen, innerhalb ihrer Fehlergrenzen Geraden ziehen lassen; diese schneiden, wie die Abbildung zeigt, die Frequenzachse alle in der Nähe von $350 \cdot 10^{12}$ Hz. Von einer Konzentrationsabhängigkeit kann man auch bei dieser Darstellung kaum reden, höchstens, daß bei Lösung V der

Schnittpunkt um etwa $5 \cdot 10^{12}$ Hz nach kleineren Frequenzen verschoben ist, ähnlich dem Betrag, der aus dem Ordinatenverhältnis ermittelt wurde. Bei einer Lösung mit 0,83% Na lieferte das gleiche Verfahren den Schnittpunkt $344 \cdot 10^{12}$ Hz, so daß diese an sich geringe Konzentrationsabhängigkeit reell zu sein scheint.

Bei den abgezogenen Beträgen kommt es nur auf deren ungefähre Größe in der Nähe der Grenze an; sie können mit zunehmender Frequenz auf das 3fache anwachsen oder gegen Null gehen, ohne die Lage der Geraden wesentlich zu ändern. Die darin liegende Willkür ist also nicht so groß, wie es zunächst scheint.

Mit den so erhaltenen ν_0 -Werten läßt sich der Kurvenverlauf also in einem sehr weiten Bereich beschreiben durch die Formel

$$f = a(\nu - \nu_0)^3 + h(\nu),$$

wobei $h(\nu)$ die Größe der abgezogenen Beträge hat. Die aus diesen ν_0 -Werten berechneten Austrittsarbeiten lassen sich zum mindesten als obere Grenzen der wahren ansehen und zum Vergleich zwischen den einzelnen Konzentrationen heranziehen. Sie wurden deshalb in die folgende Tabelle aufgenommen, in welcher die entsprechenden Zahlenwerte für alle untersuchten Konzentrationen zusammengestellt sind.

Lösung	Molverh. Na/NH ₃	Mol-%/a Na	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$	λ_0	Austrittsarbeit (eV)	Maximale Quantenausb.
I	0,192	16,2	388	773	1,60	—
II	0,152	12,3	374	802	1,54	—
III	0,126	11,2	369	812	1,52	$28 \cdot 10^{-6}$
IV	0,111	10,0	364	823	1,50	—
—	etwa 0,01	etwa 1	—	—	—	$18 \cdot 10^{-6}$
—	0,0084	0,83	344	871	1,42	—
V	0,0077	0,76	345	869	1,42	—
VI	0,0036	0,36	352	852	1,45	—
VII	0,0019	0,19	352	852	1,45	—
VIII	0,0011	0,11	351	854	1,45	$5,5 \cdot 10^{-6}$

IV. Diskussion der Meßergebnisse

1. Die Quantenausbeute

a) Absolute Größe

Die Theorie des äußeren lichtelektrischen Effektes liefert nur für den selektiven Oberflächeneffekt mit schräg einfallendem Licht quantitative Zahlen für die Elektronenausbeute. Da es sich in der vorliegenden Untersuchung nur um den sogenannten normalen Photoeffekt mit senkrecht einfallendem Licht handelt, ist man bei der

Beurteilung der Quantenausbeute auf den Vergleich mit dem normalen Photoeffekt reiner Metalle angewiesen. Bei der im II. Teil erwähnten K-Na-Legierung wurde im violetten Spektralgebiet ein Maximum der Quantenausbeute von etwa $200 \cdot 10^{-6}$, bezogen auf einfallendes Licht, beobachtet; von der gleichen Größenordnung ist auch die Ausbeute bei Kalium¹⁾. Der Maximalwert der 11,2%igen Na-Lösung ist also etwa um eine Zehnerpotenz kleiner, was bei der um ebensoviel geringeren Elektronenkonzentration durchaus verständlich ist. Bei den verdünnten Lösungen sinkt die Ausbeute jedoch nicht in gleichem Maße wie die Konzentration; sie beträgt bei der 0,11%igen Lösung noch etwa $\frac{1}{5}$ des Wertes der konzentrierten Lösung. Dies ist jedoch für einen Oberflächeneffekt schwer verständlich, da es bei einem solchen auf die Zahl der pro Sekunde an die Oberfläche gelangenden Elektronen²⁾ ankommt. Diese ist einerseits der Zahl der vorhandenen Elektronen²⁾, andererseits der Geschwindigkeit derselben proportional. Beide Größen nehmen aber mit abnehmender Konzentration ebenfalls beträchtlich ab, wenn man für frei bewegliche Elektronen eine Fermiverteilung voraussetzen darf. Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß im Falle der blauen Lösungen die Photoelektronen im Innern der Lösung ausgelöst werden, daß es sich also um einen Volumeneffekt handelt ähnlich demjenigen, welchen die Theorie des Photoeffektes für Metalle kennt³⁾.

b) Spektrale Verteilung

Die spektrale Verteilung der Quantenausbeute der konzentrierten Lösungen ist derjenigen der Alkalimetalle sehr ähnlich, sie hat nach einem zunächst parabelförmigen Anstieg bei einer Frequenz $v = \frac{3}{2} v_0$ ein Maximum, wie es die Alkalimetalle auch beim normalen Photoeffekt zeigen, ohne daß eine ausgesprochene Selektivität vorliegt.

Die blauen Lösungen zeigen dagegen einen ganz anderen Kurvenverlauf, der als Ursache eine von den konzentrierten Lösungen abweichende Energieverteilung der Elektronen im Inneren der Lösung vermuten läßt. Dies weist auf eine leichte Bindung derselben hin, welche für einen Volumeneffekt erforderlich ist, obgleich die kleinere Austrittsarbeit dieser Deutung zunächst noch zu widersprechen scheint.

1) R. Suhrmann u. H. Theissing, Ztschr. f. Phys. 52, S. 453. 1929.

2) Genauer derjenigen Anzahl, welche nach Absorption eines Lichtquants bei einer bestimmten Richtungsverteilung die Oberfläche verlassen kann.

3) Vgl. H. Fröhlich, Elektronentheorie d. Metalle, S. 120.

2. Die Austrittsarbeit

a) Bildkrafthyphothese

Vergleicht man die Austrittsarbeiten der konzentrierten Lösungen untereinander und mit derjenigen des reinen Natriums, so findet man eine monotone Zunahme derselben mit wachsender Atomkonzentration. Dies entspricht völlig dem Verhalten, welches nach der Schottky-schen Bildkrafthyphothese zu erwarten ist. Letztere verlangt eine Proportionalität zwischen Grenzwellenlänge und mittlerem Ionenabstand, bzw. zwischen Austrittsarbeit und dritter Wurzel aus der

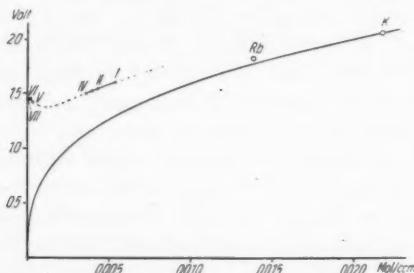


Abb. 11. Austrittsarbeit gegen Molkonzentration.

Die Molkonzentrationen der Lösungen wurden auf Grund der Dichtemessungen von E. Huster berechnet. Die Austrittsarbeit des Kaliums wurde gefunden von: E. F. Seiler, Astrophys. Journ. 50. S. 129. 1920; R. Suhrmann, Ztschr. f. Phys. 52. S. 453. 1928. Der Wert für Rubidium entstammt der angegebenen Arbeit von E. F. Seiler

Ionenkonzentration. Geht man von reinem Kalium aus, so erhält man die ausgezogene Kurve der Abb. 11¹⁾. Bei den stark vereinfachten Vorstellungen, welche der Bildkrafthyphothese zugrunde liegen, ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten als verhältnismäßig gut anzusehen.

b) Austrittsarbeit freier Elektronen aus flüssigem Ammoniak

Für die blauen Lösungen liefert die Bildkrafthyphothese bedeutend kleinere Austrittsarbeiten als den graphisch bestimmten ν_0 -Werten entspricht. Das braucht aber weder als ein Versagen der Bildkrafthyphothese noch als eine falsche Bestimmung der ν_0 -Werte angesehen zu werden, wenn man dem flüssigen Ammoniak selbst eine Austrittsarbeit für gelöste Elektronen zuschreibt. Darauf weist

1) Die Molkonzentration des Natriums beträgt 0,037 Mol/cm³. Die in der Literatur zu findenden Werte für die Austrittsarbeit liegen zwischen 1,90 und 2,46 eV.

auch die Tatsache hin, daß die v_0 -Werte mit zunehmender Verdünnung einem konstanten Wert zuzustreben scheinen. Eine derartige Austrittsarbeit folgt theoretisch daraus, daß ein Dielektrikum durch punktförmige Ladungen in seinem Inneren polarisiert wird und damit eine Energieverminderung erfährt. Zur Entfernung einer solchen Ladung aus dem Dielektrikum ist daher eine entsprechende Energie aufzuwenden. Diese läßt sich für ein Elektron auf Grund folgender Überlegung abschätzen:

Die Feldstärke E im Abstand r von der Ladung e ist bei einer Dielektrizitätskonstanten ϵ gegeben durch

$$E = \frac{e}{\epsilon r^2},$$

das in einem Volumenelement $d\tau$ erzeugte Moment durch

$$dM = P \cdot d\tau = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E \cdot d\tau = (\epsilon - 1) E r^2 dr,$$

wenn man für das Volumen einer dünnen Kugelschale setzt

$$d\tau = 4\pi r^2 dr.$$

Nun ist die Energie eines im Felde E gebildeten Momentes dM :

$$dU = - \frac{E \cdot dM}{2},$$

die Gesamtenergie des Dielektrikums außerhalb eines Abstandes r_0 von der Ladung also gegeben durch

$$U = \int_{r_0}^{\infty} - \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon^2} \frac{e^2}{r^2} dr = - \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon^2} \frac{e^2}{r_0}.$$

Setzt man für $2r_0$ den mittleren Abstand der NH_3 -Moleküle $3,4 \cdot 10^{-8}$ cm und für ϵ das Quadrat des Brechungsindex $n = 1,33$, was natürlich nur für Elektronen genügend hoher Geschwindigkeit gestattet ist¹⁾, so erhält das Integral den Wert

$$U = - 1,65 \cdot 10^{-12} \text{ Erg.}$$

Dividiert man diese Zahl durch das Wirkungsquantum h , so erhält man für die Frequenz, die ein freies Elektron absorbieren muß, um aus dem reinen Ammoniak austreten zu können,

$$\nu = 252 \cdot 10^{12} \text{ Hz.}$$

Trotz aller Vorbehalte gegen die Ausdehnung der Theorie des dielektrischen Kontinuums auf molekulare Dimensionen ist die erhaltene Größe beachtenswert, denn sie stellt mit etwa 1,0 eV einen

1) Setzt man für ϵ den doppelten Wert, so sinkt $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon^2}$ von 0,25 nur auf 0,21.

großen Anteil der gemessenen Photonenenergie ($\sim 1,45$ eV) dar. Da die Rechnung für freie Elektronen ausgeführt wurde, wäre der restliche Betrag in einer Bindungsenergie der Elektronen an das Ammoniak zu suchen. Hierfür wäre die Anregungsenergie heranzuziehen, welche dem von Hilsch und Vogt¹⁾ an verdünnten Na- und Li-Lösungen beobachteten Absorptionsmaximum bei $1,8 \mu$ entspricht.

3. Der Zustand der Elektronen

Zu der Frage, ob die von den Metallatomen abgelösten Elektronen in den Na-Lösungen als frei oder leicht gebunden anzunehmen sind, ist auf Grund ihres lichtelektrischen Verhaltens nach den vorangegangenen Überlegungen folgendes zu sagen:

1. Die konzentrierten Lösungen erweisen sich lichtelektrisch als Metalle. Sie schließen sich hinsichtlich der Quantenausbeute wie der Austrittsarbeiten den Alkalimetallen so an, wie es bei ihrer Elektronenkonzentration zu erwarten ist. Die Elektronen sind also, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Verff., als überwiegend frei anzusehen.

2. Die blauen Lösungen (bis zu $1,0\%$ Na) zeigen ebenfalls einen beträchtlichen Photoeffekt, wie man ihn bei Nichtmetallen im allgemeinen nicht beobachtet²⁾. Auf Grund der verhältnismäßig großen Quantenausbeute sowie auch ihrer abweichenden Empfindlichkeitsverteilung, muß man jedoch annehmen, daß es sich hier vorwiegend um einen Volumeneffekt handelt. Ein solcher ist aber nur, ebenso wie die starke Lichtabsorption selbst, bei gebundenen Elektronen möglich. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch ein kleiner Bruchteil freier Elektronen vorhanden ist, welcher einen normalen Oberflächeneffekt mit kleinerer Austrittsarbeit hervorruft. Eine Andeutung davon könnte man in den bei der v_0 -Bestimmung abgezogenen Beträgen (vgl. Teil III, Abschn. 3b) erblicken. Ob sich mit diesem Bruchteil aber die elektrische Leitfähigkeit der Lösung erklären läßt, erscheint zweifelhaft. Der Gegensatz zwischen Leitfähigkeit und magnetischem Befund einerseits und dem optischen Verhalten andererseits bleibt nach den lichtelektrischen Beobachtungen bestehen.

V. Zusammenfassung

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit welcher der äußere lichtelektrische Effekt an Natrium-Ammoniak-Lösungen in spektral zerlegtem Licht gemessen werden kann.

1) Eine Mitteilung findet man bei E. Vogt, Ztschr. f. Elektrochem. 45. S. 597. 1939.

2) Vgl. jedoch E. Asmus, Ann. d. Phys. [5] 26. S. 723. 1936.

2. Aus der spektralen Verteilung der Quantenausbeute werden die langwelligen Grenzen und die Austrittsarbeiten für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Sie erstrecken sich von $773-870 \text{ m}\mu$, bzw. $1,60-1,42 \text{ eV}$.

3. Quantenausbeute und Austrittsarbeitsföhren durch Vergleich mit den Alkalimetallen zu dem Schluß, daß es sich bei den konzentrierten Lösungen um einen Oberflächeneffekt, hervorgerufen durch freie Elektronen, handelt; bei den verdünnten Lösungen dagegen vorwiegend um einen Volumeneffekt, herrührend von leicht gebundenen Elektronen im Innern der Lösung.

Herrn Prof. Dr. Vogt danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Beratung bei ihrer Durchführung, Herrn Prof. Dr. Grüneisen für sein förderndes Interesse, Herrn Dr. Huster für die freundliche Mitteilung seiner Erfahrungen bei der Herstellung der Na-Lösungen.

Marburg/L., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. März 1940)

***Der Einfluß innerer Spannungen
auf das Einmündungsgesetz bei Nickel***

Von R. Becker und H. Polley

(Mit 4 Abbildungen)

Der Einfluß innerer Spannungen auf die Konstante A und B des Einmündungsgesetzes (1) wird experimentell untersucht. Für die σ_t -Abhängigkeit von A wird eine theoretische Deutung vorgeschlagen, welche aber höchstens eine qualitativ zutreffende Beschreibung des wirklichen Verhaltens liefert.

Die Untersuchungen¹⁾ über das Einmündungsgesetz bei Nickel ergaben für den Verlauf der differentiellen Suszeptibilität $\frac{dJ}{dH} = \chi$ ein Gesetz von der Form

$$(1) \quad \chi = \frac{A}{H^3} + \frac{B}{H^2} + \chi_c.$$

A , B und χ_c waren temperaturabhängige Konstanten. Der erste Term, A/H^3 , beschrieb hierbei die Drehungen der Magnetisierung gegen die Kristallenergie. Die theoretische Ableitung des Gesetzes für diesen Magnetisierungsprozeß lieferte für die Konstante A

$$(2) \quad A = \frac{16}{105} \frac{K^2}{J_s}.$$

Sie enthält die Kristallenergie K , die sich auf diesem Wege in guter Übereinstimmung mit den aus Einkristallmessungen ermittelten Werten berechnen ließ²⁾. Dieser Term des Einmündungsgesetzes war damit als im wesentlichen geklärt betrachtet.

Das weitergeführte Studium des Einmündungsgesetzes sollte eine Aufklärung über den physikalischen Inhalt des zweiten Terms, B/H^2 , erbringen, für welchen bis jetzt noch kein brauchbarer Erklärungsversuch vorlag. Dieses Ziel konnte wegen vorzeitiger Unterbrechung der Untersuchungen nicht erreicht werden; wohl aber ergab sich bei

1) H. Polley, Ann. d. Phys. [5] 36. S. 625. 1939.

2) Der in (1) für die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ermittelte Wert von K wurde neuerdings aufs beste bestätigt durch H. J. Williams u. R. M. Bozorth, Phys. Rev. 56. S. 837. 1939.

der Auswertung der vorläufigen Messungen ein neuer zusätzlicher Gesichtspunkt über den Inhalt der Konstanten A im ersten Term von (1).

Das Untersuchungsmaterial war ein gehämmertes, hartes Nickel. Das hieraus gefertigte Ellipsoid hatte die Dimensionen 0,5 und 12 cm für die kleine und große Halbachse. Es wurde dieselbe Meßanordnung benutzt wie in der bereits veröffentlichten Arbeit.

Die Untersuchung verlief so, daß zuerst an dem ungeglühten Nickel, dann nach jedem Glühen bei bestimmter Temperatur und langsamem Abkühlen auf Zimmertemperatur, von Mal zu Mal die Abnahme der differentiellen Suszeptibilität mit wachsender Feldstärke in der Nähe der Sättigung verfolgt wurde. Dabei wurde nur bis zu einer Feldstärke von etwa 1000 Oe hinauf gemessen, d. h. der Verlauf der differentiellen Suszeptibilität nur bis zu solchen Größen verfolgt, wo ein etwa vorhandenes χ_c in Gl. (1) ($\approx 1 \cdot 10^{-4}$) seiner Größe nach noch nicht wesentlich gegen die beiden ersten Glieder in Erscheinung treten konnte. (Vgl. Abb. 10, S. 641 der oben zitierten Arbeit). Das Einmündungsgesetz (1) besteht dann nur aus dem ersten und zweiten Glied.

Neben dem Suszeptibilitätsverlauf wurde auch jedesmal die Größe der Anfangssuszeptibilität χ_a gemessen. Tabellen 1 und 2 enthalten die Meßresultate.

Tabelle 1

Messungen der differentiellen Suszeptibilität vor und nach dem Glühen.
Probe: Ni Nr. 2

H	χ	H^3	$\chi \cdot H^3$	Thermische Behandlung
629	$485 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^8$	$1210 \cdot 10^4$	hart ungeglüht
677	407	3,10	1260	
740	336	4,05	1360	
818	263	5,50	1450	
870	220	6,58	1450	
935	189	8,18	1550	
1020	152	10,6	1610	
1113	121	13,9	1680	
1130	121	14,5	1750	
264	$263 \cdot 10^{-4}$	$0,184 \cdot 10^8$	$48,3 \cdot 10^4$	
296	189	0,259	49,0	nach 16. Glühen
344	121	0,407	49,2	
370	101	0,508	51,3	
402	80,5	0,650	52,3	
442	60,5	0,863	52,2	
510	42,1	1,33	56,0	
548	33,9	1,65	55,9	
621	24,7	2,39	59,2	
715	16,3	3,65	59,5	

Tabelle 2

Beeinflussung von A , B und χ_a durch Glühen, gemessen bei $+15^\circ\text{C}$.
Probe: Ni Nr. 2

A	B	χ_a	$1/\chi_a^2$	Behandlung
$A_0 = 500 \cdot 10^4$	$B_0 = 11000$	$\chi_0 = 0,990$	1,02	ungeglüht
$A_1 = 235$	$B_1 = 4290$	$\chi_1 = 1,69$	0,351	$580^\circ\text{ C } 2 \text{ h, N}_2$
$A_2 = 190$	$B_2 = 3290$	$\chi_2 = 2,01$	0,247	$580^\circ\text{ C } 2 \text{ h, N}_2$
$A_3 = 108$	$B_3 = 2580$	$\chi_3 = 5,25$	0,0362	$610^\circ\text{ C } 2 \text{ h, N}_2$
$A_4 = 95$	$B_4 = 2060$	$\chi_4 = 7,86$	0,0162	$610^\circ\text{ C } 2 \text{ h, N}_2$
$A_5 = 80$	$B_5 = 1600$	$\chi_5 = 8,8$	0,0129	$600^\circ\text{ C } 2^{1/2} \text{ h, N}_2$
$A_6 = 92$	$B_6 = 1440$	$\chi_6 = 9,0$	0,0124	$600^\circ\text{ C } 1^{1/2} \text{ h, N}_2$
$A_7 = 72$	$B_7 = 1200$	$\chi_7 = 12,7$	0,00619	$610^\circ\text{ C } 3^{3/4} \text{ h, N}_2$
$A_8 = 60$	$B_8 = 760$	$\chi_8 = 15,2$	0,00433	$610^\circ\text{ C } 4 \text{ h, N}_2$
$A_9 = 49$	$B_9 = 350$	$\chi_9 = 18,1$	0,00305	$610^\circ\text{ C } 3^{3/4} \text{ h, N}_2$
$A_{10} = 50$	$B_{10} = 220$	$\chi_{10} = 17,9$	0,00312	$620^\circ\text{ C } 5^{1/2} \text{ h, N}_2$
$A_{11} = 48$	$B_{11} = 276$	$\chi_{11} = 17,0$	0,00346	$600^\circ\text{ C } 5 \text{ h, N}_2$
$A_{12} = 52$	$B_{12} = 294$	$\chi_{12} = 16,5$	0,00368	$620^\circ\text{ C } 5 \text{ h, N}_2$
$A_{13} = 52$	$B_{13} = 294$	$\chi_{13} = 16,0$	0,00376	$620^\circ\text{ C } 4 \text{ h, N}_2$
$A_{14} = 48$	$B_{14} = 259$	$\chi_{14} = 15,7$	0,00405	$650^\circ\text{ C } 5^{1/2} \text{ h, H}_2$
$A_{15} = 42$	$B_{15} = 270$	$\chi_{15} = 23,7$	0,00178	$860^\circ\text{ C } 3 \text{ h, H}_2$
$A_{16} = 42$	$B_{16} = 270$	$\chi_{16} = 24,4$	0,00168	$800^\circ\text{ C } 1^{1/2} \text{ h, H}_2$

Gemessen bei $+100^\circ\text{C}$

$A_0 = 420 \cdot 10^4$	$B_0 = 5500$	$= 1,19$	0,705
$A_{16} = 3 \cdot 10^4$	B_{16} sehr klein	$= 36,6$	0,000748

χ_a wird mit jeder thermischen Behandlung größer, da die Spannungen im Material durch das Glühen kleiner werden. Ein Vergleich der nach dem 16. Glühen erreichten Anfangssuszeptibilität von 24,4 mit dem theoretisch zulässigen Höchstwert von χ_a nach der Kerstenschen Formel mit

$$J_s = 485, \quad \lambda = 34 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad E = 1,99 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2:$$

$$\chi_a = \frac{2 J_s^2}{9 \lambda^2 E} \approx 23$$

ergibt gute Übereinstimmung. Für das harte, noch ungeglühte Nickel beträgt $\chi_a = 0,99$. Wir berechnen hieraus die Größe der mittleren inneren Spannungen

$$\sigma_i = \frac{2 J_s^2}{9 \lambda \chi_a} \approx 16 \text{ kg/mm}^2,$$

ein Wert von vernünftiger Größe.

Nach Abb. 1 wird der gemessene Verlauf der differentiellen Suszeptibilität durch Gl. (1) mit der in diesem Feldbereich zulässigen Vernachlässigung von χ_e in der Form

$$\chi H^3 = A + BH$$

recht gut dargestellt. B , die Neigung der Geraden, nimmt durch die thermische Behandlung, von 11000 beim ungeglühten Material

auf 270 nach dem 16. Glühen, ab. Aus den mitgeteilten Messungen ergibt sich, daß sowohl A wie auch B infolge der Ausglühung, d. h.

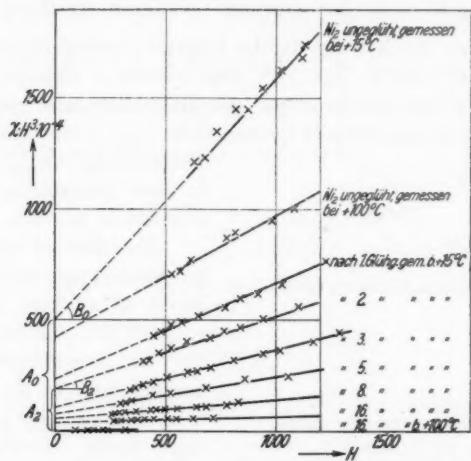


Abb. 1. χH^3 als Funktion von H für das Nickellellipsoid Nr. 2.
 $\times \times \times$: Meßresultate für den harten Zustand und nach der 1.—16. Glühung
 — : Darstellung durch $\chi H^3 = A + BH$

also mit abnehmenden Werten der inneren Spannung, abnimmt. Daß beide Größen in gleichartiger Weise von der inneren Spannung beeinflußt werden, lehrt die Darstellung in Abb. 2, in welcher A als Funktion B dargestellt ist.

Da jedoch eine befriedigende Theorie hinsichtlich der Konstanten B noch nicht vorliegt, entzieht sich auch der Zusammenhang mit A bisher einer quantitativen Deutung. Dagegen sollte die Abhängigkeit der Größe A von den inneren Spannungen auf Grund der früher¹⁾ entwickelten Vorstellungen quantitativ verständlich sein. Danach kommt das Glied A/H^3 in der differentiellen Suszeptibilität dadurch zustande, daß der Vektor J , der spontanen Magnetisierung gegen die inneren Richtkräfte des Materials (Kristallenergie und

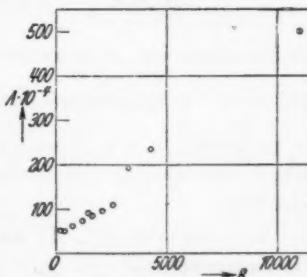


Abb. 2. Der Zusammenhang zwischen den Konstanten A und B nach den verschiedenen Glühungen

1) R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin 1939, S. 168f.

Spannungsenergie) in die Feldrichtung eingedreht werden muß. Wenn man allein die Kristallenergie $K(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2)$ berücksichtigt, so ergibt sich der eingangs erwähnte Ausdruck $\frac{16}{105} \frac{K^2}{J_s}$ für die Konstante A . Mit den in der Literatur angegebenen Werten von $K(-5,1 \cdot 10^4$ bzw. $-4,0 \cdot 10^4)$ folgt daraus A zwischen $80 \cdot 10^4$ und $50 \cdot 10^4$. Wenn jedoch neben der Kristallenergie noch innere Spannungen vorhanden sind, so müssen diese sich in einer verstärkten

Festhaltung von \mathfrak{J}_s , d. h. also in einer Vergrößerung von A bemerkbar machen.

Der Einfluß einer inneren Spannung σ_i ist besonders leicht anzugeben, wenn sie so groß ist, daß man neben ihr die Kristallenergie vernachlässigen kann:

Wir betrachten (Abb. 3) eine Stelle innerhalb des Materials, an welcher die

innere Spannung σ_i den Winkel η mit der Feldrichtung \mathfrak{H} einschließt (Abb. 3). \mathfrak{J}_s bilde mit \mathfrak{H} den Winkel ϑ , mit σ_i den Winkel $\varepsilon = \eta - \vartheta$. Dann bestimmt sich die Gleichgewichtslage von \mathfrak{J}_s aus der Forderung, daß

$$\psi(\vartheta) = -\frac{3}{2} \lambda \sigma_i \cos^2(\eta - \vartheta) - H J_s \cos \vartheta$$

als Funktion von ϑ betrachtet, ein Minimum sein muß:

$$(3) \quad 3\lambda \sigma_i \cos(\eta - \vartheta) \sin(\eta - \vartheta) = H J_s \sin \vartheta.$$

Je nachdem, ob $\eta - \vartheta$ oder aber ϑ klein gegen 1 ist, erhalten wir daraus das Gesetz der Anfangssuszeptibilität bzw. das der Einmündung.

1. $\varepsilon = \eta - \vartheta \ll 1$. In diesem Fall wird $3\lambda \sigma_i \varepsilon = H J_s \sin \eta$ und die Komponente J_s von \mathfrak{J}_s in der Richtung von \mathfrak{H} :

$$J_s = J_s \cos(\eta - \varepsilon) \approx J_s (\cos \eta + \sin \eta \cdot \varepsilon) = J_s \cos \eta + \frac{H J_s^2}{3\lambda \sigma_i} \sin^2 \eta.$$

Bei isotroper Richtungsverteilung von σ_i wird $\overline{\cos \eta} = 0$, $\overline{\sin^2 \eta} = \frac{2}{3}$, und mithin die Anfangssuszeptibilität

$$(4) \quad \chi_a = \frac{2 J_s^2}{9 \lambda} \left(\frac{1}{\sigma_i} \right).$$

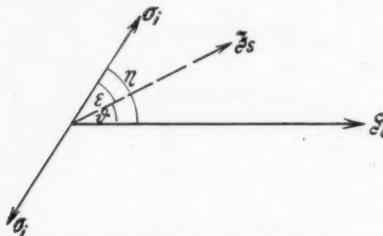


Abb. 3. Die gegenseitige Lage von σ_i , \mathfrak{J}_s und \mathfrak{H}

2. Im Falle $\vartheta \ll 1$ erhalten wir aus (3)

$$\frac{3\lambda\sigma_i}{2} \sin 2\eta = H J_s \vartheta$$

und damit

$$\frac{J}{J_s} = \overline{\cos \vartheta} = 1 - \frac{1}{2} \overline{\vartheta^2} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{9}{4} \frac{\lambda^2 \overline{\sigma_i^2}}{H^2 J_s^2} \cdot \overline{\sin^2 2\eta}.$$

Bei isotroper Richtungsverteilung von σ_i wird jetzt

$$\overline{\sin^2 2\eta} = \overline{4(1 - \cos^2 \eta) \cdot \cos^2 \eta} = 4 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5} \right) = \frac{8}{15},$$

also

$$(5) \quad \frac{J}{J_s} = 1 - \frac{3}{5} \frac{\lambda^2 \overline{\sigma_i^2}}{H^2 J_s^2}.$$

Für die Konstante A des Einmündungsgesetzes würden wir also erhalten:

$$A = H^2 \cdot \frac{\partial J}{\partial H} = \frac{6}{5} \frac{\lambda^2 \overline{\sigma_i^2}}{J_s}.$$

Entnimmt man λ aus dem vorher ermittelten Ausdruck (4) für χ_a , so hätte man auch

$$(6) \quad A = \frac{8}{135} \frac{J_s^3}{\chi_a^2} \cdot \overline{\sigma_i^2} \cdot \left(\frac{1}{\sigma_i} \right)^2.$$

Wenn die σ_i -Werte innerhalb des Materials nicht streuen würden, so wäre einfach

$$(6a) \quad A = \frac{8}{135} \frac{J_s^3}{\chi_a^2}.$$

Bei einer Streuung von σ_i müßte der A -Wert stets höher liegen, da $\overline{\sigma_i^2} \cdot \left(\frac{1}{\sigma_i} \right)^2$ stets größer als 1 ist.

Übrigens macht es keine Schwierigkeit, die gleichzeitige Wirkung von Kristall- und Spannungsenergie zu berücksichtigen. Man hat zu dem Zweck für die Winkelabhängigkeit der freien Energie $F(\alpha_i)$ zu schreiben

$$F(\alpha_i) = K (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) - \frac{3}{2} \lambda \sigma_i (\alpha_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2 + \alpha_3 \gamma_3),$$

wobei die α_i die Richtungskosinus von J_s und γ_i diejenigen von σ_i gegen die tetragonalen Achsen des Kristalliten bedeuten. Die Durchführung der Rechnung¹⁾ ergibt dann, daß im Fall volliger Isotropie in den Konstanten A die Beiträge von Kristall- und Spannungsenergie einfach additiv nebeneinander stehen:

$$(7) \quad A = \frac{16}{105} \frac{K^2}{J_s} + \frac{8}{135} \frac{J_s^3}{\chi_a^2}.$$

1) Vgl. R. Becker u. W. Döring, a. a. O.

Zur Prüfung dieser Formel sind in Abb. 4 die in Tab. 2 angegebenen A -Werte über $1/\chi_a^2$ aufgetragen. Es zeigt sich, daß der geradlinige Anstieg mit $1/\chi_a^2$ für die härteren Proben, etwa von A_0 bis A_{∞} , recht gut bestätigt wird. Jedoch

bestehen gegenüber der Formel (7) zwei unverkennbare Abweichungen: Zunächst ist die Steilheit der theoretischen Geraden um etwa 50% größer als diejenige der beobachteten. Weiterhin beobachtet man, daß bei höheren χ_a -Werten (etwa von $\chi_a = 10$ aufwärts) A wesentlich stärker abnimmt, als nach (7) zu erwarten wäre. Demgegenüber ist zu betonen, daß der bei $100^\circ C$ gemessene Wert von A innerhalb der Meßgenauigkeit exakt auf der theoretischen Geraden liegt.

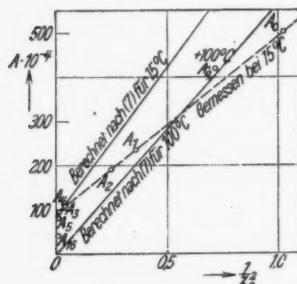


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Konstanten A von der Anfangssuszeptibilität

Zusammenfassung

Der Einfluß innerer Spannungen auf die Konstanten A und B des Einmündungsgesetzes

$$\chi = \frac{A}{H^3} + \frac{B}{H^2}$$

wird durch stufenweise Glühungen einer derselben Nickelprobe und Messung des Verlaufes von χ_a nach jeder einzelnen Glühung untersucht.

Sowohl A wie auch B nehmen mit zunehmender Weichheit des Materials ab. Speziell die Abnahme von A läßt sich in groben Zügen deuten durch die Vorstellung, daß der Zuwachs an Magnetisierung in einer Drehung von \mathfrak{J}_s gegen die Kristall- und Spannungsenergie besteht. Im einzelnen ergeben sich von dieser theoretischen Deutung noch Abweichungen, deren Aufklärung bisher nicht gelungen ist.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, Februar 1940.

(Eingegangen 26. März 1940)

**Messung der Aufbauzeit
von gaskonzentrierten Elektronenstrahlen^{a)}**

Von Hans Stefan Stefanik

(Mit 23 Abbildungen)

Einleitung

Die Anwendbarkeit der Braunschen Röhre mit gaskonzentrierten Elektronenstrahlen zur Untersuchung von zeitlich veränderlichen Vorgängen ist bekanntlich nach hohen Frequenzen hin begrenzt. Wenn man nämlich einen Elektronenstrahl durch ein Wechselfeld ablenkt, dessen Frequenz von kleinen Werten an wächst, so stellt man fest, daß von einem gewissen Frequenzbereich ab die Strahlform und die Empfindlichkeit sich ändern, wobei der Leuchtfleck auf dem Schirm unscharf wird. Johnson⁹⁾ und von Ardenne¹⁾ haben auf diese Tatsachen hingewiesen. Heimann⁶⁾ hat, gestützt auf eingehende experimentelle Untersuchungen für ihr Zustandekommen eine Erklärung gegeben, die hier, soweit es zum Verständnis des Nachfolgenden wichtig ist, wiedergegeben sei.

Im Hochvakuum divergiert ein Elektronenstrahl von einigen hundert Volt Geschwindigkeit sehr stark. Verläuft dieser aber in einem Gas von 10^{-3} bis 10^{-2} mm Hg Druck, so bilden die Elektronen längs der Strahlbahn positive Ionen und Elektronen. Die ersten sind gegenüber den Elektronen schwerer beweglich und häufen sich infolgedessen symmetrisch um die Strahlachse an. Die dadurch entstehende Raumladung zieht die Elektronen zur Strahlmitte hin^{9), 13)} und wirkt so deren gegenseitiger Abstoßung entgegen. Man erhält je nach den gegebenen Bedingungen einen „knotenförmigen“ oder „fadenförmigen“ Strahl⁵⁾. Lenkt man diesen periodisch mit einer sinusförmigen Wechselspannung ab, so hat man zwei Fälle zu unterscheiden: Bei kleinen Frequenzen verweilt der Strahl an jeder Stelle genügend lange Zeit, um sich eine ausreichende Raumladung zu bilden. Sein Aussehen und seine Schärfe weichen nicht von denen des ruhenden Strahles ab. Kehrt dieser nach einer Periode an seine ursprüngliche Stelle wieder zurück, so ist die vorher gebildete Raumladung nicht mehr vorhanden. Bei

^{a)}) D 91.

hohen Frequenzen dagegen bewegt sich der Strahl so schnell von einer Stelle zur benachbarten, daß die bei einmaligem Überstreichen von ihm dort geschaffene Raumladung nicht zur vollständigen Konzentration ausreichen würde. Dieser findet jedoch von den vorhergehenden Perioden noch positive Ionen vor, deren Dichte unter Umständen größer sein kann, als zur normalen Konzentration notwendig ist. In diesem Falle ändert er sein charakteristisches Aussehen, Fadenstrahlen gehen in Knotenstrahlen über und die Spur auf dem Leuchtschirm wird unscharf. Diese Erscheinung wird als Hochfrequenzanomalie der gaskonzentrierten Elektronenstrahlen bezeichnet. Zwischen beiden Bereichen gibt es ein Übergangsgebiet, das nach Versuchen von Heimann⁶⁾ in der Nähe von 10^6 Hz liegt. Hat man nun andere als sinusförmige Ablenkspannungen, so läßt sich nicht ohne weiteres angeben, wo diese Anomalie einsetzt. Wird der Strahl beispielsweise durch eine niederfrequente Kippspannung abgelenkt, so kann der Strahl im Kippmoment eine so große Schreibgeschwindigkeit erreichen, daß er nicht mehr an jeder Stelle die notwendige Ionenzahl neu bildet.

Es liegt nahe, zwei Größen einzuführen, bei deren Kenntnis man einen beliebig vorgegebenen Vorgang leicht übersehen kann: die Aufbauzeit und Abbauzeit. Darunter möge folgendes verstanden werden: In einem Gas von geeignetem Druck beginne plötzlich ein Elektronenstrahl zu fließen. Dann ist die Aufbauzeit diejenige Zeit, die verstreicht, bis sich die Elektronen das für das Zustandekommen von Faden- oder Knotenstrahlen erforderliche Raumladungsfeld gebildet haben. Der Zeitunterschied zwischen dem plötzlichen Aufhören des Elektronenstrahles und dem vollständigen Verschwinden der Raumladung sei die Abbauzeit genannt. Hat ein Strahl eine Schreibgeschwindigkeit von solcher Größe, daß die Zeit, die er braucht, um sich um seine Durchmesserbreite zu verschieben, ungefähr gleich der Aufbauzeit ist, dann wird man erwarten, daß die Konzentration nicht mehr ausreicht, um einen genügend scharfen Leuchtfleck zu erhalten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die experimentelle Bestimmung der Aufbauzeit von gaskonzentrierten Elektronenstrahlen, insbesondere von Fadenstrahlen.

Meßmethoden

Um eine geeignete Versuchsmethode zu finden, ist es notwendig, eine Annahme über den zeitlichen Ablauf des Aufbauvorganges zu machen: Hat man eine Anordnung zur Erzeugung von Faden- oder Knotenstrahlen, wie sie in Abb. 1 skizziert ist, und schaltet durch Schließen des Schalters S eine Anodenspannung von einigen hundert

Volt ein, so wird der Elektronenstrahl infolge der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen sehr stark divergieren. Die Raumladung im Innern ist negativ. Die sofort einsetzende Ionisation läßt positive Ionen und Elektronen entstehen. Die letzteren sind leichter beweglich und verlassen das Strahlinnere sehr schnell, während die Ionen sich darin anhäufen. Die Stärke der negativen Raumladung nimmt als Folge davon ab und damit auch die Divergenz des Strahles, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß von den Elektronen gerade soviel Ionen neu gebildet werden, als infolge des Raumladungsfeldes und der Wärmebewegung nach außen abwandern und durch Rekombination verloren gehen. Mit der Zunahme der Raumladung ist eine Änderung des Strahlpotentials und damit der Elektronengeschwindigkeit verbunden. Wenn man eine bestimmte Stelle des Strahles untersucht, muß sich, sofern die Annahme richtig ist, feststellen lassen, daß

1. dort anfangs eine negative Raumladung vorhanden ist, die immer kleiner wird und schließlich einen positiven Endwert annimmt,
2. gleichzeitig der diffuse breite Strahl in einen scharfen Fadenstrahl übergeht,
3. der Strahl seine Steifigkeit gegen magnetische oder elektrische Ablenkung ändert.

Um die Zeit, die vom Einschalten der Anodenspannung bis dahin verstreicht, zu messen, kann man auf Grund der obigen Annahme die zeitliche Änderung der Raumladung, der Elektronengeschwindigkeit oder die des Durchmessers heranziehen. Es wurden die beiden letzten Tatsachen benutzt aus drei Gründen:

1. Bestimmung der Raumladung bedingt Messung mit Sonden. Das Arbeiten mit Sonden ist sehr mühevoll. Außerdem besteht die Gefahr, daß durch die Sonden die Verhältnisse gestört werden¹⁰⁾.
2. Änderungen der Strahlschärfe, des Strahldurchmessers und der Ablenkempfindlichkeit sind leicht festzustellen wegen der mit dem Vorgang verbundenen Leuchterscheinung.
3. Praktisch interessiert am meisten der Strahldurchmesser, bzw. die Größe und Schärfe des Fleckes auf dem Leuchtschirm.

Einen Anhaltspunkt für die Größe der zu erwartenden Aufbauzeit gibt eine Rechnung von Johnson⁹⁾, die dafür eine Größenordnung von 10^{-6} sec ergab. Messungen anderer Autoren können zur Abschätzung nicht herangezogen werden, da bei diesen eine

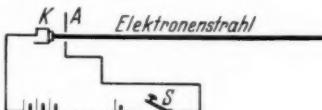


Abb. 1. Prinzipielle Schaltung

Verquickung von Aufbauvorgang mit Abbauvorgang vorliegt. Es mußte also ein Verfahren gefunden werden, das gestattet, Änderungen der Intensität, des Durchmessers und der Schärfe des Strahles, die in Bruchteilen von 10^{-6} sec vor sich gehen, noch festzustellen.

In Betracht kommen dafür

1. Messung mittels Drehspiegel,

2. Messung nach der Methode des unterbrochenen Aufbaues.

Die erstere wurde mit einer extrem schnell laufenden Drehspiegelturbine nach Huguénard⁷⁾,⁸⁾ und Beams⁹⁾ versucht, die für 2000—3000 Umdrehungen in der Sekunde gebaut war. Diese Methode wurde wegen werkstatstechnischer Schwierigkeiten bei der Herstellung des Metalldrehspiegels mit 4 spiegelnden Flächen aufgegeben. Die Anordnung der Drehspiegelturbine wird in einer Arbeit, für die sie sich sehr gut bewährt hat, beschrieben werden.

Die zweite Methode wurde bei den Messungen tatsächlich verwendet. Sie besteht darin, daß man den Elektronenstrahl nur eine kurze Zeit τ fließen läßt und diese Zeit allmählich steigert, für jedes τ eine photographische Aufnahme des Strahls macht. So lange die Zeit τ klein ist gegen die Zeit τ_A , die der Elektronenstrahl zum Aufbau nötig hat, werden die Bilder auch für verschiedene τ verschieden sein. Wenn aber τ die Größe τ_A überschreitet, wird sich das Bild nicht mehr ändern.

Versuchsanordnung

Die Messungen wurden an einem technischen Braunschen Rohr und an einem selbstgebauten Fadenstrahlrohr (*F.str.* Abb. 3) vorgenommen. Der Elektronenstrahl wurde dadurch freigegeben, daß man an den Wehneltzylinder bzw. an die Anode eine periodische positive Rechteckspannung (Abb. 2) von der Dauer τ und der Frequenz

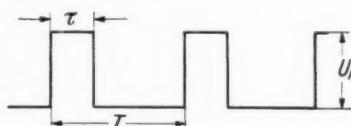


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Rechteckspannung

vorgenommen. Der Elektronenstrahl wurde dadurch freigegeben, daß man an den Wehneltzylinder bzw. an die Anode eine periodische positive Rechteckspannung (Abb. 2) von der Dauer τ und der Frequenz

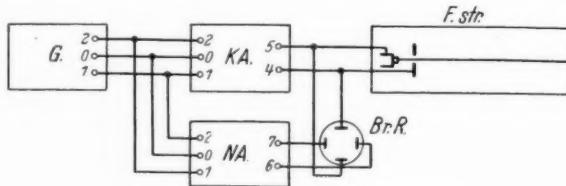


Abb. 3. Schematischer Versuchsaufbau

$f = \frac{1}{T}$ legte. Eine Kippanordnung *KA* (Abb. 3), die von einem Generator *G* gesteuert wurde, lieferte diese Spannung. Zur Zeitmessung diente ein Braunsches Rohr *Br.R.* (Hochvakuumtype) mit Nebenapparaten *N.A.* Diese einzelnen Teile (Abb. 3) und ihr Zusammenwirken sollen im folgenden beschrieben werden.

Fadenstrahlrohr

Die Fadenstrahlen wurden in einem Glasrohr von 7,5 cm lichter Weite und 37 cm Länge erzeugt, in das zur Erzeugung eines bestimmten Wandpotentials ein weitmaschiges Drahtgitter gecktekt wurde. Das Elektrodensystem war auf einem Federungskörper aufgebaut (Abb. 4),

der mittels Planschliff auf einem Glaszyylinder vakuumdicht saß. Es bestand aus einer indirekt geheizten Kathode, Wehneltzylinder, Voranode und Hauptanode, die ihrerseits in ein Glasrohr eingeführt waren um eine genaue Justierung zu gewährleisten. Die drei Elektroden waren mit je einem Potentiometer verbunden. Die Emission mußte während einer Meßreihe konstant bleiben.

Nach eigenen Erfahrungen und Versuchen von anderer Seite¹⁾, ⁴⁾, ließ sich diese Forderung von einer direkt geheizten Kathode nicht erfüllen. Aus Teilen alter Verstärkeröhren wurde eine indirekt geheizte Kathode⁴⁾ gebaut, die während der ganzen Versuchsdauer keinerlei Änderung in der Emission zeigte. Die Heizspannung wurde mittels Voltmeter konstant gehalten. Die Vakuumanordnung bestand aus Vorvakuum- und Diffusionspumpe, McLeod, Ausfriertasche, durch flüssige Luft gekühlt. Da in strömendem Wasserstoff gemessen werden sollte, wurde dieser durch ein elektrisch geheiztes Palladiumrohr²⁾ eingelassen. Durch Änderung des Heizstromes konnte der in dem Entladungsrohr herrschende Druck sehr genau eingestellt und konstant gehalten werden.

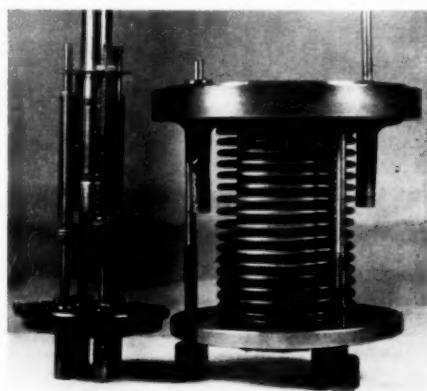


Abb. 4. Elektrodensystem mit Federungskörper

Generator

Die Schaltung des Röhrengenerators *I*, der die für den Versuch notwendige Wechselspannung lieferte, zeigt Abb. 5. Daran schloß sich eine Verstärkerstufe *II*, die im Anodenkreis einen in-

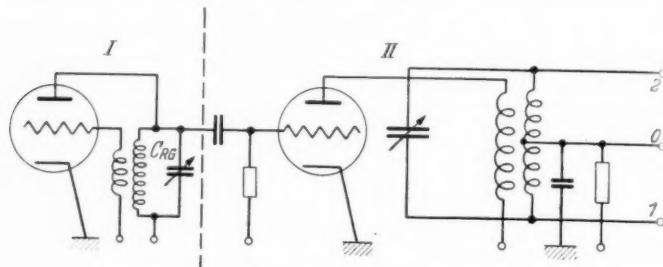
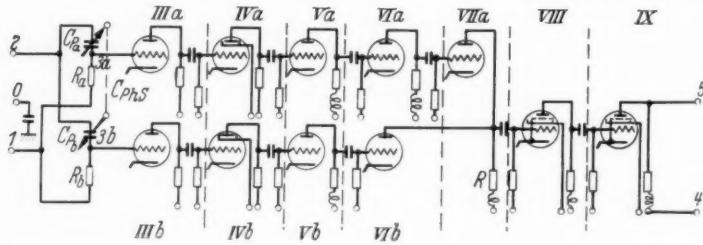


Abb. 5. Generator

duktiv angekoppelten Resonanzkreis mit symmetrischem Ausgang besaß. Mittels des Dreh kondensators C_{RG} konnte der Generator auf eine Frequenz von 10—25 kHz eingestellt werden.

Kippanordnung

In dem sich anschließenden Apparat *KA* (Abb. 3) wird die sinusförmige Wechselspannung in eine rechteckförmige mit Hilfe zweier gleichartiger Kippschaltungen umgewandelt. Das Prinzip besteht darin, daß man zwei periodische Rechteckspannungen von der



eine Sinusspannung zugeführt, die gegeneinander den zeitlichen Phasenunterschied τ' haben. In den Kippschaltungen IV_a und IV_b wird diese in eine rechtecksähnliche umgeformt. V_a , V_b , VI_a und VI_b dienen zur Erhöhung der Steilheit des Spannungsanstieges. Die Röhren VII_b und VII_a besitzen einen gemeinsamen Anodenwiderstand (R). U'_{aVIIb} und U'_{aVIIa} sind die Anodenspannungen, die auftreten würden, wenn jede Stufe getrennt arbeiten würde. Durch Überlagerung beider entsteht die wirkliche Spannung $U_{aVIIb+VIIa}$. U_{aVII} erhält man durch geeignet gewählte Gittervorspannung, während die Endstufe IX der Spannungsumkehr dient.

Aus der Entstehungsweise der Endspannung ergibt sich, daß die Dauer τ dadurch geändert werden kann, daß man den Phasenunterschied τ' mit Hilfe des Phasenschiebers $C_{ph.s}$ größer oder kleiner macht. Dieser besteht aus zwei gleichartigen Drehkondensatoren C_{pa} und C_{pb} , deren bewegliche Kreisplattensätze nebeneinander auf einer gemeinsamen Achse angebracht sind. Die feststehenden Platten sind um 180° gegeneinander versetzt. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß beim Drehen die Kapazität des einen sich vergrößert, während die des anderen um denselben Betrag kleiner wird. C_{pa} und C_{pb} sind in der bekannten Phasenschieberschaltung mit R_a und R_b verbunden. Die Widerstände R_a und R_b sind gleich groß gemacht.

Die Kippstufe IV_a und IV_b besteht aus einem Schirmgitterrohr (z. B. RES 094, AF 3 oder AF 7, bei denen sich das Schutzmutter mit dem Schirmgitter verbinden läßt), in einer dem Dynatron ähnlichen Schaltung¹⁴⁾. Abb. 8a und 9 geben die Charakteristiken einer RES 094 und einer AF 3 wieder, wobei die Gitterspannung den Parameter darstellt. Der Spannungsabfall am Außenwiderstand ist durch die Linie $U_o - i_o$ gegeben. Bei festliegendem Außen-

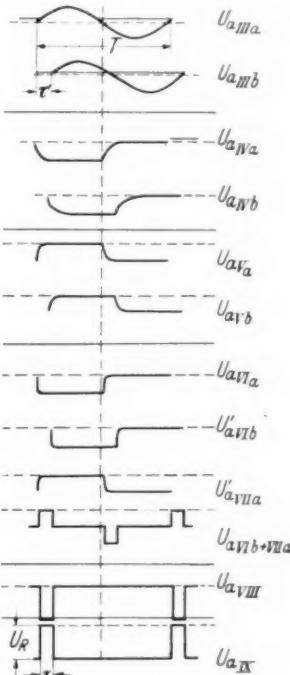


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Anodenspannungen von Abb. 6

widerstand ergibt der Schnittpunkt aus Anodenspannung-Anodenstromlinie mit der Linie $U_0 - i_0$ den Gleichgewichtszustand. Wächst die Gitterspannung von einem negativen Wert an, so stellen die

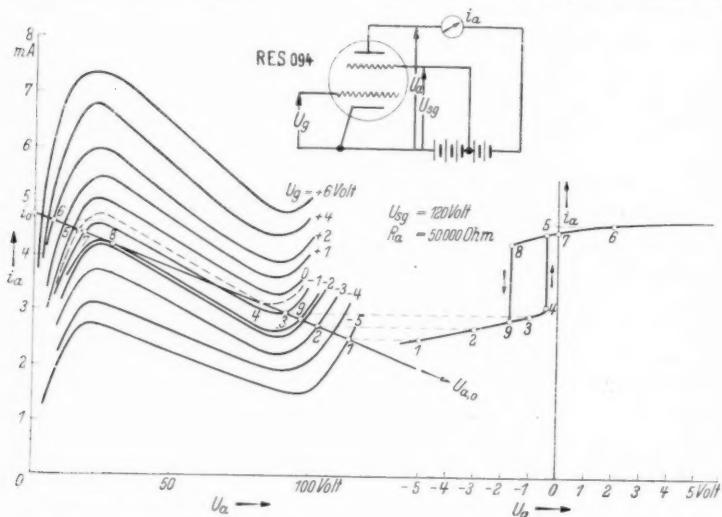


Abb. 8a. Anodenspannungs-Anodenstromcharakteristik einer RES 094

Abb. 8b. Verlauf des Anodenstromes (aus 8a umgezeichnet) in Abhängigkeit von der Gitterspannung

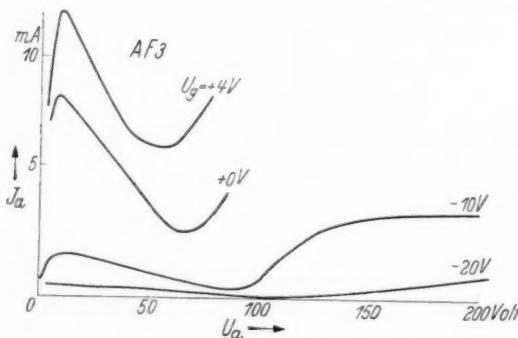


Abb. 9. Anodenspannungs-Anodenstromcharakteristik einer AF 3 (Bremsgitter mit Schirmgitter verbunden)

Punkte 1, 2, 3 jeweils die stabilen Arbeitspunkte dar. Kommt man an den Punkt 4 und geht etwas darüber hinaus, so springt die Anodenspannung auf den Wert 5. Die Spannungen U_6 und U_7

sind nicht mehr viel von U_5 verschieden. Geht man mit der Gitterspannung zurück, so kippt die Anodenspannung erst bei einem Wert U_8 auf U_9 . Durch Umzeichnung ergibt sich der Verlauf der Anodenspannung in Abhängigkeit von der Gitterspannung (Abb. 8b). Eine an das Gitter gelegte sinusförmige Wechselspannung hat ein periodisches Kippen der Anodenspannung zur Folge. Dabei ist der Kippvorgang unabhängig von der Frequenz der Wechselspannung. Dieser wird nur durch die Größe des Anodenwiderstandes, die schädlichen Kapazitäten der Schaltelemente und die Steilheit des abfallenden Astes der Charakteristik beeinflußt.

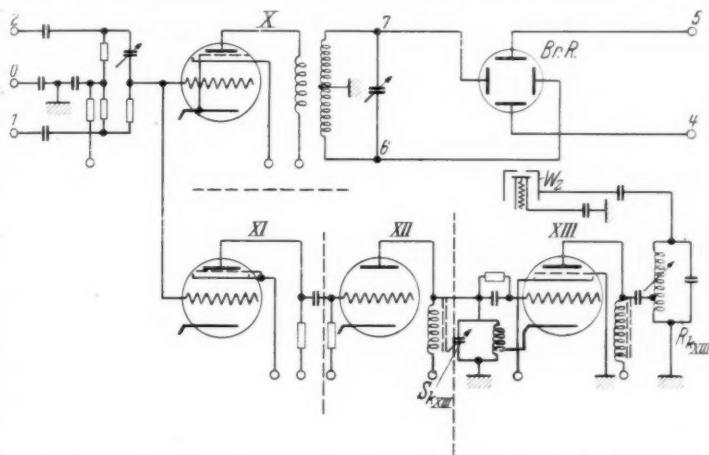


Abb. 10. Röhrenanordnung zur Herstellung der Zeitmarken und Zeitablenkung

Eine wesentliche Bedingung für eine einwandfreie Messung war, daß die Dauer des Spannungsanstieges klein gegen die Aufbauzeit ist. Um auf möglichst niedere Werte zu kommen, wurden durch schaltungstechnische Maßnahmen die schädlichen Kapazitäten, die durch die Anoden, Anoden- und Gitterzuleitungen und durch die Kapazität der Widerstände gebildet wurden, möglichst klein gehalten. Für die letzteren wurde die bekannte hochbelastbare Alleitype verwendet. Da deren Selbstinduktion einen zu großen Wert — etwa $30 \mu\text{H}$ — hatte, wurde der Widerstandsdräht auf dem Porzellan-kern derart umgewickelt, daß jeweils auf etwa 10 Windungen im Uhrzeigersinne ebensoviele im Gegensinne folgten. Durch diese Maßnahme konnte für die Selbstinduktion gerade der für den aperiodischen Grenzfall notwendige Wert — etwa $5 \mu\text{H}$ — erreicht werden. Bifilare Wicklung hätte die schädliche Kapazität

wieder erhöht. Der schließlich von der Endstufe gelieferte Wert U_R für die Rechteckspannung betrug 200 Volt, die in etwa $2 \cdot 10^{-7}$ sec erreicht wurden.



Abb. 11. Frequenzvergleich zum Eicher des Generators

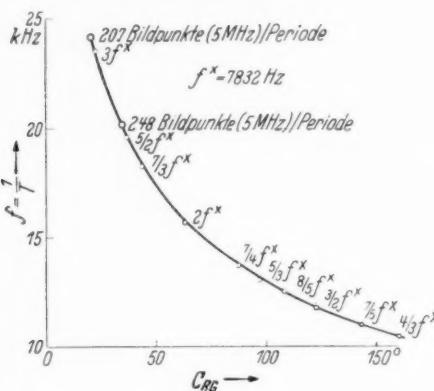


Abb. 12. Eichkurve des Röhrengenerators



Abb. 13. Aufnahme zur Bestimmung der Anzahl der Zeitmarken pro Periode

Die Zeitmessung wurde mit einem Braunschen Rohr *Br. R.* (Hochvakuum-type) vorgenommen. Die Schaltung ist in Abb. 10 wiedergegeben. Das eine Plattenpaar war mit dem symmetrischen Ausgang der Resonanzverstärkerstufe X verbunden. Die Ablenkspannung war so groß gewählt worden, daß der überschriebene Teil auf dem Leuchtschirm mit nahezu gleichförmiger Geschwindigkeit durchlaufen wurde. Der Wehneltzylinder *Wz* war mit dem Resonanzkreis R_{kXIII} verbunden, der auf die erste Oberwelle eines Röhrengenerators von etwa 5 MHz abgestimmt war. Die dadurch auf dem Schirm erzeugten Helligkeitsmarken hatten dann einen zeitlichen Abstand von 10^{-7} sec. Der Synchronismus zwischen der Grundfrequenz f und dem 5-MHz-Generator wurde mittels

der Stufen XI und XII hergestellt. Bei geöffnetem Gitter XII ist der Schwingkreis S_{kXIII} durch den inneren Widerstand R_{iXII} so stark gedämpft, daß die Selbsterregung aufhört. Die in Stufe XI erzeugte Kippspannung setzt über die Stufe XII den Generator XIII stößweise im Takt der Grundfrequenz f in Schwung und sperrt ihn wieder ab.

Die Bestimmung der Grundfrequenz wurde mit Hilfe der automatisch geregelten 8000 Perioden-

maschine des Physik. Institutes vorgenommen. Durch Aufsetzen eines Zungenfrequenzmessers auf das Aggregat wurde festgestellt, daß die Tourenzahl um $2,1\%$ kleiner als die nominelle war; der



Abb. 14.
Zeitlicher Verlauf der Rechteckspannung



Abb. 15.

Generator lieferte also tatsächlich eine Wechselspannung von 7832 Per./Sek. Durch Vergleich am Braunschen Rohr konnte mit Hilfe der Lissajousfiguren (Abb. 11) dann der zu jeder Kondensatorstellung (C_{RG}) des Generators I gehörige Frequenzwert bestimmt werden. Abb. 12 gibt die Eichkurve wieder. Außerdem sind mit stärkeren Kreisen noch zwei Meßpunkte eingetragen, die durch Auszählen der Zeitmarken erhalten wurden, die sich während einer Periodendauer ergaben. Die Frequenz der Bildpunkte wurde mit dem Wellenmesser bestimmt. Wie man aus der Eichkurve entnimmt, besteht Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit. Ein Beispiel einer solchen Aufnahme zeigt Abb. 13.

Die Dauer τ der Rechteckspannung in Abhängigkeit von der Stellung des Phasenschieberkondensators ($C_{Ph.S.}$, Abb. 6) wurde ebenfalls mit Hilfe der Zeitmarken bestimmt (Abb. 14 und 15).

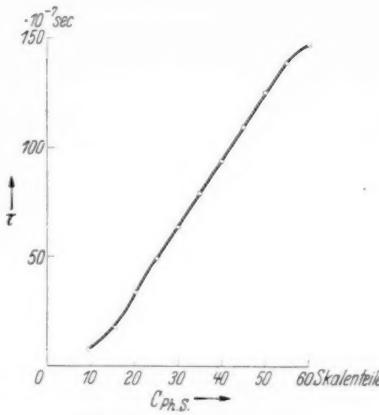


Abb. 16. Eichkurve
des Phasenschieberkondensators

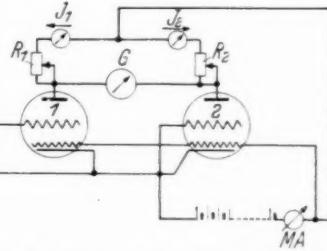


Abb. 17. Röhrenanordnung zur Zeitmessung

(Abb. 16 zeigt die Eichkurve.) Da dies für eine Serienmessung zu umständlich war, wurde eine Röhrenanordnung gebaut, deren Schaltung in Abb. 17 gezeigt ist.

Sie besteht aus zwei gleichartigen Raumladegitterröhren, die von demselben Strom geheizt werden. Das Gitter der einen (2) ist mit der Kathode verbunden, das der Röhre 1 mit dem Ausgang des Kippapparates. Die negative Gittervorspannung ist so groß gewählt, daß die Röhre gesperrt ist und nur während der Dauer der Rechteckspannung Sättigungsstrom zur Anode fließt. R_1 ist ein regelbarer Widerstand mit Dekaden (Kompensationsapparat), R_2 ein Stöpselwiderstand. Beide Anoden sind durch ein Spiegelgalvanometer G verbunden. Ein Milliamperemeter MA zeigt den gesunkenen Emissionsstrom $I_{e1} + I_{e2} = I_{eg}$ an. Ist $\Delta U_{1,0}$ der Spannungsabfall am Widerstand R_1 für den Fall, daß der volle Sättigungsstrom $I_{1,0}$ fließt, und ΔU_1 der entsprechende Wert bei eingeschalteter Rechteckspannung, dann verhält sich:

$$(1) \quad \frac{I}{T} = \frac{\Delta U_1}{\Delta U_{1,0}} .$$

Stellt man durch Verändern des Widerstandes R_2 das Galvanometer G auf Stromlosigkeit ein, so besteht die Beziehung, wenn R_2 und $R_{2,0}$ die zu ΔU_1 und $\Delta U_{1,0}$ gehörigen Werte sind

$$(2) \quad \frac{I}{T} = \frac{R_2}{R_{2,0}} ,$$

woraus sich ergibt

$$(3) \quad \tau = \frac{R_2}{R_{2,0}} T .$$

Durch geeignete Wahl von R_1 kann man erreichen, daß die Anzahl der Ohm von R_2 sofort den Wert für τ in Sekunden multipliziert mit einer Zehnerpotenz angibt. Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Methode ist, daß das Verhältnis I_{e1}/I_{e2} sich nicht ändert. Eine Messung soll hier angeführt werden, um Zuverlässigkeit dieser Methode aufzuzeigen.

	I_e ges. (mA)	R_1	$R_{2,0}$	Änderung von I_{eg} in %	Änderung von $R_{2,0}$ in %
I	7,35	3000	3027	0	0
II	5,65	3000	3073	- 24,6	+ 1,53
III	10,1	3000	2940	+ 37,4	- 2,9

Mittels des Milliamperemeters MA läßt sich durch Änderung des Heizstromes I_e ges. auf mindestens $\pm 2,5\%$ genau einstellen und konstant halten. Das entspricht einer Änderung von $0,2\%$ des Verhältnisses $I_{1,0}/I_{2,0}$.

Wurde G_2 mit dem Kippgerät verbunden, so mußte man, um im Galvanometer Stromlosigkeit zu bekommen, R_2 auf 454 Ohm einzustellen. Gleichzeitig zählte man am Braunschen Rohr 92 Lichtpunkte, deren Frequenz mit dem Wellenmesser zu 11,05 MHz bestimmt wurde. Aus der Eichkurve des Gene-

ulators entnimmt man eine Grundfrequenz von 17,09 kHz, was einer Schwingungs- dauer $T = 557 \cdot 10^{-7}$ sec entspricht. Aus Gl. (3) bekommt man

$$\tau = \frac{454}{3027} \cdot 557 \cdot 10^{-7} \text{ sec} = 83,6 \cdot 10^{-8} \text{ sec} \\ = 836 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Aus der Messung am Braunschen Rohr ergibt sich

$$\tau = 92 \cdot \frac{1}{11,05 \cdot 10^3} = 833 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Stellt man nach dieser Prüfung R_1 auf $3027 \cdot \frac{833}{454} = 5573$ Ohm ein, so gibt bei jeder weiteren Messung die Anzahl der Ohm von R_2 sofort τ in 10^{-8} sec an, vorausgesetzt, daß man immer mit derselben Grundfrequenz f mißt. Verändert man diese in einem bestimmten Verhältnis a , so muß man R_1 im Verhältnis $1/a$ verändern, um sofort an R_2 wieder den Wert von τ in 10^{-8} sec ablesen zu können.

Messung

Als erstes wurde die Aufbauzeit an einem technischen Braunschen Rohr mit Gasfüllung gemessen. Die Prinzipschaltung ist in Abb. 18 wiedergegeben. Der Wehneltzylinder erhält während der

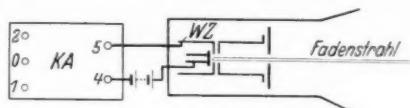


Abb. 18. Prinzipielle Anordnung

Dauer τ seine normale Vorspannung und ist während der übrigen Zeit $T - \tau$ so stark negativ, daß der Strahl gesperrt ist. Untersucht wird die Schärfe des Leuchtfleckes auf dem Schirm. Die Anoden- spannung U_a beträgt 2650 Volt. Um die Strahlenschärfe besser beurteilen zu können, wird der Strahl mit einem 50-Periodendrehfeld abgelenkt. Die photographische Aufnahme in etwa natürlicher Größe erfolgt mit einer der Einschaltzeit τ umgekehrt proportionalen Belichtungszeit. Abb. 19—23 gibt eine Aufnahmereihe wieder. Daraus ist ersichtlich, daß das Aussehen des Leuchtfleckes von etwa $30 \cdot 10^{-7}$ sec vom Einschalten ab keine wesentlichen Änderungen mehr erfährt. Da der Endzustand asymptotisch erreicht wird, ist eine genaue Angabe für die Aufbauzeit nicht zu machen. Am leichtesten ist diese Frage bei subjektiver Beobachtung dadurch zu entscheiden, daß man den Phasenschieberkondensator ($C_{ph.s}$, Abb. 6) schnell um kleine Winkel hin- und herdreh. Das Auge vermag dann infolge der raschen zeitlichen Aufeinanderfolge der einzelnen Phasen des Aufbaues leicht noch Unterschiede festzustellen, die auf



$t =$ 7,0 8,3 8,3 $9,8 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$
Abb. 19



$t =$ 10,3 10,3 11,6 $12,7 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$
Abb. 20



$t =$ 13,6 15,9 19,1 $21,1 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$
Abb. 21



$t =$ 23,3 26,0 27,4 $30,2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$
Abb. 22



$t =$ 33,8 39,5 45,0 $51,6 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$
Abb. 23

Aussehen des Brennfleckes auf dem Leuchtschirm
bei verschiedenen Einschaltzeiten t

der Aufnahme nur schwer zu erkennen sind. In obigem Falle wurde eine Zeit τ_A von $33 \cdot 10^{-7}$ sec gefunden.

Eine zweite Meßreihe wurde mit dem selbstgebauten Fadenstrahlrohr begonnen, nachdem sich auch hier durch Vorversuche die Brauchbarkeit der Methode erwiesen hatte. Je nach Vorspannung der Elektroden konnten Fadenstrahlen oder Knotenstrahlen erzeugt werden. Der Druck des Füllgases Wasserstoff betrug $9 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Die Anodenspannung war 200 Volt. Durch das Feld eines in der Nähe aufgestellten Permanentmagneten wurde der Strahl leicht gekrümmt, um die vermuteten Änderungen der Ablenkung während des Aufbauvorganges nachweisen zu können. Vorversuche ergaben, daß bei einer Einschaltzeit von $30 \cdot 10^{-7}$ sec der Elektronenstrahl noch keine Fadenstrahleigenschaften besitzt, während diese bei $90 \cdot 10^{-7}$ sec fertig entwickelt sind. Die Vermutung, daß sich die Krümmung des Strahles, während er sich aufbaut, ändert, hat sich bestätigt; es ergab sich, daß der konzentrierte Strahl weniger stark abgelenkt wird als der diffuse.

Leider mußten die Versuche mit den gaskonzentrierten Elektronenstrahlen wegen Einberufung des Verfassers abgebrochen werden, ehe alle Fragen geklärt werden konnten. Erwähnt sollen aber noch folgende Beobachtungen werden:

1. Die Versuche zeigten, daß man zu anderen Werten für die Aufbauzeit kam, wenn man die Rechteckspannung statt an die Anode, an die Voranode oder den Wehneltzylinder legte. Dieser Unterschied drückte sich auch in der Stärke der Ablenkung des Strahles durch das Magnetfeld aus. Danach scheint es, daß der Aufbauvorgang der Raumladung in dem Beschleunigungssystem eine wesentliche Rolle für die Aufbauzeit des Fadenstrahls spielt. Aus dem Ergebnis der magnetischen Ablenkung ist zu schließen, daß die mittlere Elektronengeschwindigkeit zu Beginn des Aufbauvorgangs kleiner ist als beim fertigen Strahl.

2. Das steht in einem gewissen Widerspruch zu dem Ergebnis des folgenden Versuchs.

Bekanntlich hat eine Verkleinerung des Wandpotentials zur Folge, daß der Strahl im Strahlraum stecken bleibt¹²⁾. Man kann so Strahlen von nur einigen cm Gesamtlänge erreichen. Bei einer derartigen Einstellung wurde die Rechteckspannung angelegt. Es zeigte sich, daß bei kleinen Einschaltzeiten τ ein stark divergierender Strahl sich bis zum Rohrende erstreckte. Seine Länge nahm mit wachsendem τ bis zu derjenigen des ruhenden Strahles ab. Von da an hatte eine Vergrößerung der Einschaltzeit τ keine weitere Verkürzung mehr zur Folge. Danach muß man annehmen, daß bei

dem aufgebauten Strahl die Elektronen nach kurzer Weglänge ihre Geschwindigkeit so weit eingebüßt haben, daß sie nicht mehr ionisieren können, während der diffuse Strahl sich bis zur vollen Rohrlänge ausbildet.

Zusammenfassung

Es wird eine Versuchsanordnung zur Messung der Aufbauzeit von gaskonzentrierten Elektronenstrahlen beschrieben. Diese beträgt bei einem technischen Braunschen Rohr $3,3 \cdot 10^{-6}$ sec; für Fadenstrahlen und Knotenstrahlen in Wasserstoffatmosphäre konnte diese Größe nicht mehr genau ermittelt werden, da die Messungen abgebrochen werden mußten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München unter Leitung von Herrn Geheimrat Professor Dr. J. Zenneck angefertigt. Ihm danke ich herzlichst für die Anregung dazu, sowie für seine stets fördernde Teilnahme. Ferner danke ich Herrn Professor Dr. R. Tomascheck für sein Entgegenkommen bei der Fertigstellung der Arbeit und Herrn Professor Dr. W. Kaufmann, Vorstand des Aerodynamischen Laboratoriums, für die mir zur Durchführung der Versuche gewährte Zeit.

Literaturverzeichnis

- 1) M. v. Ardenne, Jahrb. d. drahl. Telegr. **39**, S. 18. 1932.
- 2) E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Braunschweig, S. 95. 1939.
- 3) I. W. Beams, Rev. Scient. Instr. **6**, S. 299. 1935.
- 4) G. Dobke, Ztschr. f. techn. Phys. **13**, S. 433. 1932.
- 5) W. Ende, Phys. Ztschr. **32**, S. 942. 1931.
- 6) W. Heimann, E. N. T. **10**, S. 476. 1933.
- 7) Henriot et Huguénard, Compt. rend. **180**, S. 1389. 1925.
- 8) Henriot et Huguénard, Journ. de phys. et le Radium **8**, S. 443. 1927.
- 9) I. B. Johnson, Journ. Opt. Soc. Am. **6**, S. 709. 1922.
- 10) W. Rollwagen, Ztschr. f. Phys. **87**, S. 157. 1934.
- 11) W. Rollwagen, Ztschr. f. Phys. **89**, S. 402. 1934.
- 12) W. Rollwagen, Ztschr. f. Phys. **89**, S. 408. 1934.
- 13) O. Scherzer, Ztschr. f. Phys. **82**, S. 697. 1933.
- 14) G. Ulbricht, Jahrb. d. drahl. Telegr. **39**, S. 130. 1933.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 5. April 1940)

re
i-
en

it
gt
l-
se

er
at
st
e.
n
t,

i